PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO
WYDAWANY Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBLICZNEGO

ROCZNIK XVIII PAŹDZIERNIK — GRUDZIEŃ 1934 10 — 12

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK

PANU PREZYDENTOWI RZECZYPOSPOLITEJ

IGNACEMU MOŚCICKIEMU

Dr. h. c. POLITECHNIKI LWOWSKIEJ, POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ, SORBONY PARYSKIEJ, UNIWERSYTETÓW W TARTU I WILNIE, BYŁEMU PROFESOROWI, DZIEKANOWI I REKTOROWI ORAZ PROFESOROWI HONOROWEMU POLITECHNIKI LWOWSKIEJ, PROFESOROWI ZWYCZAJNEMU I HONOROWEMU POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ, PROTEKTOROWI TOWARZYSTWA „STUDJUM TECHNOLOGICZNE", CZŁONKOWI ZWYCZAJNEMU TOWARZYSTWA NAUKOWEGO WARSZAWSKIEGO, CZŁONKOWI ZAŁOŻYCIELOWI I CZŁONKOWI HONOROWEMU AKADEMJI NAUK TECHNICZNYCH W WARSZAWIE, CZŁONKOWI CZYNNEMU POLSKIEJ AKADEMJI UMIEJĘTNOŚCI W KRAKOWIE, TWÓRCY CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO

W TRZYDZIESTOLECIE PRACY NAUKOWEJ

POLSCY CHEMICY PRZEMYSŁOWI, CHEMICZNY INSTYTUT BADAWCZY,
POLSKIE TOWARZYSTWO CHEMICZNE i REDAKCJA „PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO"

SKŁADAJĄ W HOŁDZIE TEN ZESZYT UROCZYSTY

JAKO DOWÓD CZCI I MIŁOŚCI, KTÓRĄ OTACZA POLSKA RODZINA CHEMICZNA SWEGO CZOŁOWEGO MĘŻA

A ZARAZEM

JAKO WYMOWNE ŚWIADECTWO TEGO, ŻE W MYŚL JEGO WSKAZAŃ I PRZYKŁADU NARASTA W POLSCE PRACA TWÓRCZA I PRZEMYSŁOWA A Z NIĄ SIŁA I POWAGA NARODU I PAŃSTWA

NAKŁADEM CHEMICZNEGO
INSTYTUTU BADAWCZEGO
Z FUNDUSZU KOMITETU
UCZCZENIA TRZYDZIESTOLECIA
PRACY NAUKOWEJ PANA
PREZYDENTA RZECZYPOSPOLITEJ
PROFESORA DR. h. c. IGNACEGO
MOŚCICKIEGO
ORAZ Z ZASIŁKU ZWIĄZKU
PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

TŁOCZONO
W DRUKARNI TECHNICZNEJ
W WARSZAWIE

Okres Chorzowski w życiu Prezydenta Rzeczypospolitej Profesora Ignacego Mościckiego (1922 — 1926)

Le Président de la Republique Polonaise, profeseur Ignacy Mościcki, à Chorzów (1922 — 1926)

EUGENJUSZ KWIATKOWSKI

Nadeszło 21 stycznia 1934

O życiu, pracach i działalności Prezydenta Rzeczypospolitej Profesora Ignacego Mościckiego napisano już długi szereg artykułów, referatów i broszur. Nazwisko to, znane początkowo w szczupłem gronie działaczy niepodległościowych, następnie w świecie uczonych, niebawem po ogłoszeniu epokowych patentów i prac w dziedzinie elektrochemji, stawało się symbolem wielkiej i twórczej pracy, symbolem zwycięskiej walki człowieka z przyrodą w imię dobra całej ludzkości. A gdy nazwisko to było już dobrze znane i dobrze zapisane w kołach intelektualnych Polski i całej zagranicy, to w roku 1926 przez wybór Profesora Mościckiego na stanowisko Prezydenta Rzeczypospolitej zostało spopularyzowane w najszerszych sferach społeczeństwa, zarówno u nas, jak i u obcych.

To też nie jest dziś rzeczą łatwą napisać sprawozdanie, które mogłoby uniknąć zwykłych dla biografji powtórzeń i banalnych frazesów, szczególnie gdy idzie o okres życia Prezydenta najbardziej znany, najbliższy przed objęciem tej wysokiej i ciężkiej godności, przepracowany nieomal na oczach całego społeczeństwa.

A przecież życie Profesora Ignacego Mościckiego w tym właśnie okresie obejmowało tak szeroką skalę zainteresowań, wydobyło ze siebie tyle energji twórczej, mieniło się takiemi barwami, że zawsze jeszcze można wydobyć tu szczególnie charakterystyczne i interesujące momenty, posiadające tak bezpośrednie walory, że ich ciężar gatunkowy pozostanie na zawsze ważki dla biografa, niezależnie od późniejszej wielkiej roli Profesora Mościckiego, jako Prezydenta Państwa.

W połowie roku 1922 zbliżał się dla całej Polski niezwykle ważki moment objęcia w posiadanie Górnego Śląska, t. j. dzielnicy o najbardziej skomplikowanej strukturze życia. Prawie tuż przy nowej niemiecko-polskiej granicy znajdowała się potężna rządowa fabryka chemiczna: Chorzów. Z oddali wielu kilometrów świeciły w nocy blaski z potężnych pieców elektrycznych. Wszystkie urządzenia w skali gigantycznej. Olbrzymie turbiny i generatory elektryczne, setki elektromotorów w ruchu, morze budynków i dachów, ogłuszające młyny karbidowe i azotniakowe, setki jeżdżących kranów i transporterów, potężne ciśnienia, ekstremy najwyższych i najniższych temperatur, wszystko to zlewało się w jeden, przytłaczający człowieka wielkością obraz. Po pierwszem ochłonięciu z wrażenia, w umyśle technika budziła się świadomość pewnej precyzji w tej produkcji, grożącej w wielu miejscach eksplozją. Na własnych torach kursowało dziennie setki wagonów. Zarazem trudno było ustalić, czy większe problematy powstawały wewnątrz tej olbrzymiej fabryki, czy nazewnątrz. Stu dziewięćdziesięciu sześciu Niemców: inżynierów, techników, chemików, konstruktorów, werkmistrzów, majstrów, urzędników handlowych i organizacyjnych opuściło fabrykę, gdy z polecenia Rządu polskiego objął ją w posiadanie Profesor Ignacy Mościcki. Zdawało się wszystkim—nie wyłączając nas, współpracowników Profesora Mościckiego — że wszystko sprzysięgło się przeciwko honorowi Polski w tej fabryce. Rynki zbytu zostały nam odcięte. Personel fachowy i kierowniczy opuściły urządzenia i przedsiębiorstwo nagle i masowo. Plany i instrukcje zostały spalone. Fabryka została ogołocona z ludzi, surowców i niektórych urządzeń. Wprawdzie załoga robotnicza była polska, wybitnie patrjotyczna i czujna, ale znalazły się jednostki, które próbowały akcji sabotażowej. Ale najgorsze ze wszystkiego było to, że otaczała nas szczelnie powszechna niewiara w wartość polskich sił. Obcy, nawet przyjaciele Polski, załamywali ręce i nie kryli się z przekonaniem, że polski zarząd zniszczy ten objekt wysokiej kultury technicznej. Znoszono nam informacje, ukazujące się w prasie zagranicznej, że przybyli inżynierowie Polacy „rozkradli urządzenia fabryki chorzowskiej" i z niej uciekli. W aktach dyrekcyjnych — pozostawionych nam umyślnie — znaleźliśmy list dyrektora-Niemca do Zarządu w Berlinie, że Polacy nie są w stanie objąć Chorzowa i po dwu lub trzech tygodniach zwrócą się do zarządu niemieckiego z prośbą o ponowne objęcie przez nich tego przedsiębiorstwa. Niewiara poczęła się wciskać wreszcie w nasze szeregi. Nie wierzył Rząd w możliwość technicznego a jeszcze bardziej ekonomicznego powodzenia Chorzowa; nie wierzyli nasi koledzy, technicy i inżynierowie polscy i przepowiadali nam rychły upadek fabryki; nie wierzyli rolnicy w możność rozwoju konsumcji azotniaku w Polsce; nie wierzyły nam banki polskie, że wzrócimy pieniądze pożyczone na ruch fabryki; nieufni wreszcie byli robotnicy —Ślązacy, czy nowe, przybyłe z Polski kie-

rownictwo może opanować wciąż wyłaniające się trudności.

Jedynym człowiekiem, który niezłomnie wierzył w wartość polskiej pracy, który pogodną i promienną twarzą patrzał w przyszłość, był Profesor Mościcki, nasz naczelny dyrektor. Wszechstronność i systematyczność Jego ówczesnej pracy była podziwienia godna.

Prawie równocześnie i bez wytchnienia angażował i rozstawiał nowy personel, techników uczył znajomości aparatury, chemikom wyjaśniał przebieg procesu produkcyjnego, organizował biuro zakupów i biuro sprzedaży, wydobywał w bankach pieniądze, konferował z robotnikami, wzywając ich z ufnością do opanowania aktów sabotażu.

A gdy już fabryka szła, gdy pracowała w dzień i w nocy, wówczas rozpoczęła się krytyka urządzeń i procesu produkcyjnego, który zastaliśmy po Niemcach. Były to momenty pełne niezwykłości i prostoty zarazem. Gdy my, Jego współpracownicy nie opanowaliśmy jeszcze całkowicie potężnej aparatury, Profesor Mościcki wskazywał nam jej błędy czy niedociągnięcia w słowach tak jasnych i prostych, że nie mogliśmy nieraz usprawiedliwić się wobec siebie samych jak to jest możliwe, iż nie dojrzeliśmy tak oczywistych błędów.

Tak np. zastaliśmy w karbidowni piece owalne, każdy o mocy 7400 *kW*. Okres życia takiego pieca wynosił 7 — 14 miesięcy, a najczęściej przepalał się w miejscach najbliższego kontaktu owalu z jedną z trzech umieszczonych w piecu elektrod. Koszt budowy pieca był znaczny, a ponadto musiały istnieć duże rezerwy w jednostkach piecowych. Profesor Mościcki ustalił z Oddziałem Karbidowym i jego znakomitym szefem ś. p. Inż. Felicjanem Zaleskim, nowy typ pieca prostokątnego, którego ściany były jednakowo odległe od miejsc wysokiej temperatury. We wrześniu 1923 r. pierwszy taki piec został uruchomiony, a identycznie przekształcone dalsze piece stały się pierwszym wielkim elementem gospodarczego powodzenia Chorzowa. Piece te pracowały w ogniu bez przerwy po 45 miesięcy i następnie mogły być jeszcze remontowane. Ponadto moc pieca powiększono do 10 000 *kW* (a następnie jeszcze wyżej) i stopniowo osiągnięto nieproporcjonalnie wyższą produkcję na jednostkę piecową, a tem samem obniżono bardzo znacznie koszty produkcji.

Maksymalna produkcja Chorzowa w okresie od 1917 do 1921 roku wynosiła ok. 70 000 tonn azotniaku. Na podstawie elementów, stworzonych przez Profesor Mościckiego, Chorzów osiągnął praktycznie zdolność produkcyjną do 170 000 tonn rocznie. Oprócz azotniaku stopniowo powstawały w Chorzowie z inicjatywy Profesora Mościckiego nowe działy produkcji jak: amonjak, kwas azotowy, azotan amonu, nitrofos i saletrzak, tlen i t. p.

Rezultatem tej pracy było to, że Chorzów stale deficytowy w okresie zarządu niemieckiego — począł przynosić Państwu poważne zyski, które sumarycznie po roku 1930 wyniosły w przyroście majątku i wypłatach gotówkowych do Skarbu Państwa kilkadziesiąt miljonów złotych.

Praca Profesora Mościckiego nie wyczerpywała się jednak w funkcjach naczelnego dyrektora fabryki. Jego główną myślą przewodnią było gromadzenie zespołu młodych, utalentowanych ludzi i budzenie w nich zdolności chwytania i rozwiązywania ważkich i istotnych problematów Polski w zakresie produkcji i techniki. Jego ,,profesorstwo'' nie miało w sobie nic z abstrakcyjnego teoretyzowania, choć było oparte na tak gruntownej wiedzy z zakresu fizyki, chemji, elektrotechniki, że każdy, najlepszy nawet fachowiec, w tych dziedzinach w dyskusji z Profesorem Mościckim czuł się słabo wobec Jego przygotowania. Ale pasją Jego było rzucanie się na nowe tematy, związane z praktycznem życiem, posiadające społeczne i państwowe znaczenie, i uparte rozwiązywanie ich przy pomocy nowych, prostych elementów. Przewagę w tej pracy miało u Niego zawsze logiczne i konsekwentne rozumowanie, a nie samo tylko empiryczne doświadczalnictwo.

Te wartości były połączone z cechą, która u ludzi o talencie kierowniczym jest doprawdy rzadkością. Profesor Mościcki nigdy nie wyciskał piętna Swej własnej, dużej indywidualności na Swych słuchaczach i współpracownikach. On cieszył się z rozwoju ich własnej odrębnej indywidualności, wspierał ich własne wysiłki i zamiłowania twórcze, pozostawiał im niezwykłą swobodę pracy i swobodę wyboru metody. Od współpracowników domagał się tylko dwu uzdolnień, a mianowicie uzdolnienia współpracy z innymi, t. j. pracowania zespołem dla osiągnięcia wspólnego, ustalonego celu i pewnego podporządkowania własnych interesów tam, gdzie dominował wyższy interes społeczny lub państwowy.

Z tej ,,szkoły'' Profesora Mościckiego czerpiemy dziś wielu wysoce wartościowych ludzi, inżynierów i chemików; ,,szkołą'' Profesora Mościckiego utrzymujemy przy życiu w tak niezwykle trudnych czasach przedewszystkiem obie wielkie fabryki azotowe w Mościcach i w Chorzowie.

Profesor Mościcki znajdował jednak czas dla wszystkich. W Jego gabinecie dyrekcyjnym częstymi gośćmi byli robotnicy. W tym stosunku nie było kwestyj małoważnych. On wysłuchiwał każdego i starał się wmyśleć w jego sytuację. W takiej atmosferze stosunki między robotnikami a kierownictwem fabryki w Chorzowie w latach 1922 — 1926 układały się szczególnie dobrze i poprawnie. Istniało wzajemne zrozumienie i wzajemne

zaufanie. „Lojalność musi być dwustronna" mówił Profesor Mościcki, mając na myśli ścisłe przestrzeganie zobowiązań i umów, zawieranych między pracodawcą a pracobiorcą. To też robotnicy chorzowscy gorąco kochali swego „Profesora". Profesor Mościcki wierzył bowiem, że najważniejszym elementem powodzenia lub niepowodzenia każdego przedsięwzięcia są ludzie, to też usiłował wzbudzić przywiązanie do warsztatu pracy u każdego, choćby najmniejszego współpracownika.

Wreszcie można wspomnieć, że Profesor Mościcki zawsze przywiązywał dużą wagę do stosunku jednostki do Państwa. Był osobiście szczęśliwy, że może realizować Swą wielką ideę rozbudowy przemysłu azotowego dla Polski; że może uratować Chorzów od zagłady właśnie dla Państwa polskiego. Choć nieraz wyłaniały się bardzo ponętne osobiście perspektywy, zawsze, z całym naciskiem zwalczał myśl wyrwania Chorzowa i problematu azotowego z rąk Państwa. Wszystkie własne pomysły, patenty i ulepszenia, oddawał bezinteresownie na rzecz Państwa i przedsiębiorstwa państwowego, a Chorzów i Mościce korzystają z tego prawa dość obficie. Podobnego stosunku wymagał zawsze od Swoich współpracowników.

Można powiedzieć, że dziś—dzięki Profesorowi Mościckiemu, dzięki Jego niezłomnej pracy — gospodarstwo społeczne Polski jest całkowicie niezależne od zagranicy w zakresie azotowym. Posiada nietylko olbrzymie zakłady produkcyjne, których strona techniczna i organizacyjna wytrzymuje porównanie w najwyższej skali międzynarodowej, ale ponadto posiada zespół kilkudziesięciu inżynierów, wpracowanych w to potężne zagadnienie do tego stopnia, że każdy nowy problemat w tej dziedzinie może być i będzie w przyszłości rozwiązany samodzielnie, siłami polskiemi.

Może być, że dziś nie oceniamy jeszcze należycie czem jest rozwiązanie problematu azotowego dla nowej Polski w okresie, w którym z natury rzeczy tylko nieliczne problematy pozytywnie zostały rozwiązane. Ale przyjdzie czas, w którym cała Polska zrozumie, jak wielkie zadanie zostało pomyślnie rozwiązane pracą u podstaw przez jednego człowieka:

Profesora Ignacego Mościckiego.

SUMMARY

The author tells how Professor Ignacy Mościcki took over the Chorzów factory on behalf of Poland from its German staff, and, from his personal recollections, describes the difficulties, efforts, and successes of this period of the life of the President of the Polish Republic

---

Techniczno-naukowe prace Pana Prezydenta R. P. Profesora dr. h. c. Ignacego Mościckiego na polu przemysłu nieorganicznego

Traveaux techniques et scientifiques de Monsieur Le Président de la République Polonaise Ignacy Mościcki dans le domaine de l'application industrielle de la chimie minérale

Doc. dr. inż. Ludwik WASILEWSKI

Nadeszło 18 lipca 1934

W ciągu swej niezwykle intensywnej działalności twórczo-naukowej Pan Prezydent R. P. Ignacy Mościcki interesował się licznemi dziedzinami życia przemysłowo-technicznego, które różniły się niejednokrotnie między sobą zarówno charakterem, jak też i zakresem obejmowanych zagadnień.

We wszelkich jednakże pracach Pana Prezydenta widać zasadniczą wspólną cechę, mianowicie zupełnie oryginalną i zupełnie swoistą metodykę tworzenia koncepcji rozwiązywanych problemów i nadawania im technicznego wyrazu.

Najserdeczniejszą, jeśli tak możnaby określić, domeną myślenia i twórczości technologicznej Pana Prezydenta jest przedewszystkiem aparatura. Przebija się to we wszystkich Jego pracach w tym pietyźmie i w tej dokładności, z jaką analizuje możliwości rozwiązań problemów. Czy to wówczas, gdy chodziło o utlenianie azotu w łuku, czy też o absorbcję małych ilości gazów; czy o zachowawczą dystylację ropy, czy też o kondensatory elektryczne, prostowniki, lub wentyle elektryczne; czy o chlorowanie węglowodorów, rozwarstwianie emulsji ropnej, czy też o wyładowania wysokoczęstotliwe, czy o wymiar fabryczny, czy też o skalę laboratoryjną, — wszędzie i zawsze problem aparatury był decydujący i stawał się w koncepcji Pana Prezydenta kluczem pozytywnie rozwiązującym zagadnienie.

W dzisiejszym stanie nauk przyrodniczych jest rzeczą jasną, że przy wszelkich pro-

blemach technologicznych zagadnienie aparatury zarówno pod względem konstrukcji i wytrzymałości, jak i materjału, jest alfą i omegą uzyskania pomyślnego wyniku pracy.

Pan Prezydent posiada w tej dziedzinie uzdolnienie wręcz fenomenalne. Droga myślenia i dochodzenia do najlepszych, wprost genjalnych, rozwiązań konstrukcyjnych, jest niezwykle oryginalna i prowadzi z reguły nadzwyczajnemi skrótami myślowemi.

Dar przestrzennego widzenia najbardziej skomplikowanych procesów i konstrukcyj pozwala Panu Prezydentowi na bardzo szybkie tworzenie doskonałych urządzeń aparaturowych, stanowiących niejednokrotnie w swej prostocie, jasności i logice prawdziwe arcydzieła, wykończone najczęściej w wielkim fabrycznym wymiarze.

Studjum niektórych, szczególniej dawniejszych prac Pana Prezydenta, w ich ewolucyjnym rozwoju, jest niezmiernie pouczające. Wskazuje, jakiemi drogami myśl twórczego badania rozwija się i na jakie niebezpieczeństwa uwikłania może być narażona.

Pierwsze okresy Swej pracy poświęca Pan Prezydent problemom ściśle naukowym. Teoretyczne badania prowadzone w tym czasie tworzą niejako odrębną całość, obejmującą działy elektrofizyki i elektrotechniki. Prace te były z reguły później punktem wyjścia dla różnorakich pomysłów i rozwiązań całego szeregu problemów czysto technicznych, mających zwykle duże znaczenie dla postępu życia przemysłowego.

Jedną z wybitnych cech Pana Prezydenta jest Jego wyjątkowa zdolność do niezmiernie łatwego stosowania zasad i metod czysto naukowych do techniki i przemysłu.

Ta niezwykła umiejętność posługiwania się prawami nauk przyrodniczych przy rozwiązywaniu zagadnień technologicznych, w połączeniu z uporem, bezwzględną konsekwencją i niesłychaną pracowitością, pozwoliła na osiągnięcie tych świetnych rezultatów, których świadkami jesteśmy obecnie.

Ze szczególnem zamiłowaniem zabiera się zawsze Pan Prezydent do rozwiązywania problemów wielkich, w których całe działy czekają jakby na opracowanie. Jakkolwiek i tematy mniejsze interesują i absorbują Pana Prezydenta, to jednak niezdolne są one porwać i przejąć Go w tym stopniu, w jakim to czynią problemy wielkie.

Trudno określić, w której gałęzi techniki, wiedzy technicznej, czy nauki czystej, Pan Prezydent uzyskał najlepsze rezultaty i wykonał najdonioślejsze odkrycia. Zdaje się jednak, że największą część pracy Swego życia twórczego Pan Prezydent poświęcił technicznym zagadnieniom w zakresie wielkiego przemysłu nieorganicznego, a w tych znów dominują problemy naukowe z zakresu elektrofizyki i elektrochemji. W każdym razie od tej dziedziny zagadnień rozpoczął Pan Prezydent Swoją pracę.

* * *

W końcu dziewiętnastego stulecia zagadnienie „azotowe" stało się problematem, który, ze względu na swą niewątpliwą ważkość, bardzo silnie zajął żywsze umysły ówczesnego świata nauki i techniki*).

Szereg najwybitniejszych uczonych, przemysłowców i ekonomistów wskazuje na niebezpieczeństwo rychłego wyczerpania się saletry chilijskiej i podnosi konieczność jak najszybszego uzyskania innych źródeł związków azotu, z których możnabyłoby czerpać niezbędny dla rolnictwa produkt zastępczy.

Ten problem silnie zainteresował również i Pana Prezydenta, pracującego podówczas w charakterze asystenta przy katedrze fizyki na Uniwersytecie w Fryburgu.

Dziedzina elektrofizyki i elektrotechniki, badaniom których poświęcił się młody uczony, stanowiła właśnie jedną z podstaw, na której można było oczekiwać, w tym zakresie w owych czasach, pomyślnych rozwiązań. Zagadnienie to było pierwszem wielkiem zadaniem, którem Pan Prezydent zajął się i na którem próbował Swych sił.

Jakkolwiek wpływ wyładowań elektrycznych na wiązanie azotu i tlenu był znany od czasów Cavendisha i Priestley'a, nikt jednak dotychczas tego rodzaju metody nie zastosował dla potrzeb przemysłowych. Należy sobie bowiem uświadomić, iż w owym czasie elektrotechnika stała na stosunkowo niskim poziomie, zaś operowanie prądem elektrycznym, a w szczególności prądem wysokiego napięcia było w stadjum zaczątkowem.

Całokształt fabrykacji kwasu azotowego z powietrza, opracowany we wszystkich szczegółach niemal wyłącznie przez Pana Prezydenta, dzieli się w zasadzie na dwie części. Pierwszą z nich jest produkcja tlenku azotu, która odbywa się podczas wyładowań łukowych w piecu elektrycznym, drugą zaś stanowi absorbcja otrzymanego w piecu tlenku i zamiana na kwas azotowy.

Pracę nad tem zagadnieniem rozpoczął Pan Prezydent od eksperymentów, do których stosował cewkę indukcyjną, zaopatrzoną w zwykły mechaniczny przerywacz. Przedewszystkiem chodziło o zapoznanie się z warunkami otrzymywania tlenku azotu, tworzącego się w czasie wyładowań elektrycznych. Pierwsze te badania trwały około 1 miesiąca.

Wyprowadzone na podstawie prac z tego okresu wnioski pozwalały mieć nadzieję, na

---

*) W zestawieniu niniejszych materjałów, współpracowali ze mną pp. inż. J. Z. Zaleski i inż. A. Kotowicz

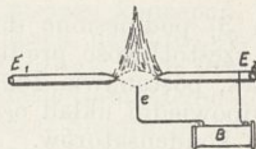
Rycina 1.
Wnętrze laboratorjum fizycznego Uniwersytetu we Fryburgu.

możliwość technicznego zastosowania pomysłów, które jednak do realizacji wymagają dalszej pracy, dalszych eksperymentów.

Stanowisko asystenta przy katedrze fizyki Uniwersytetu we Fryburgu zajmowało jednak zbyt wiele czasu, a szczupłe stosunkowo fundusze nie pozwalały narazie na rozwinięcie pracy w należytem tempie. Intensywne próby i doświadczenia zostają dopiero przez Pana Prezydenta przeprowadzone w roku 1901, kiedy to, dzięki uprzejmości ówczesnego profesora we Fryburgu, p. Józefa Kowalskiego i pełnemu zrozumieniu rządu kantonalnego, oddano do celu tych badań obszerne laboratorjum w gmachu uniwersytetu, zaopatrzone bogato w aparaturę i energję elektryczną (rycina 1).

Tym razem dysponuje już Pan Prezydent prądem zmiennym o wyższem napięciu[1]). Jako generator prądu służy maszyna wysokiej częstotliwości (5000 — 6000 okresów/*sek*) systemu Thury, zbudowana przez „Compagnie de l'Industrie Electrique et Mécanique de Genève". Transformator o mocy 1 KW podnosił napięcie do 3000 V. Dodatkowe urządzenie z cewką indukcyjną pozwalało uzyskać łatwe zapalanie się łuku, a więc i lepsze wyzyskanie napięcia na końcówkach elektrod (rycina 2).

Natężenie prądu wytwarzającego płomień wynosiło 0,15 Amp. Spadek potencjału na elektrodach wahał się około 1400 V. W rezultacie otrzymywano jako wydajność średnią



Rycina 2.
e — elektroda pomocnicza;
E_1, E_2 — elektrody główne;
B — cewka indukcyjna.

około 43,5 *g* HNO_3 z 1 KWG. Pan Prezydent, zachęcony temi dobremi rezultatami, uzyskanemi na względnie małej i stosunkowo prostej aparaturze, postanawia przejść z kolei do prób na skalę większą. Niestety, brak odpowiednich do tego środków finansowych staje temu chwilowo na przeszkodzie.

Dopiero później celem finansowania dalszych prac Pana Prezydenta tworzy się spółka pod nazwą „Société de l'Acide Nitrique à Fri-

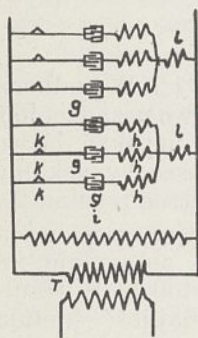
[1]) I. Mościcki, „La production de l'acide azotique au moyen de l'air", Paris 1907.

bourg". Kapitał Spółki w kwocie 90000 frs. był przeważnie kapitałem polskim.

Jednocześnie z rozpoczęciem pracy dla wspomnianego Towarzystwa opuścił Pan Prezydent zajmowane stanowisko asystenta przy katedrze fizyki we Fryburgu.

Pan Prezydent, podejmując się dla „Société de l'Acide Nitrique à Fribourg" rozwiązania takiego zagadnienia, jak otrzymywanie kwasu azotowego z wody i powietrza przy użyciu energji elektrycznej, doskonale zdawał Sobie sprawę z ogromu wysiłku, który Go czeka, to też pracował, jak to sam podaje[2]), nad tym problemem prawie bez wytchnienia. W ciągu dnia wykonywał eksperymenty, noce zaś spędzał na przygotowaniu teoretycznych podstaw do dalszych badań. Pierwszy etap tych prac należałoby raczej zaliczyć do badań elektrotechnicznych. Pan Prezydent starał się przedewszystkiem ustalić warunki jednoczesnego uzyskania wielu płomieni elektrycznych, zasilanych z jednego generatora wysokiej częstotliwości. Już w krótkim czasie przyszedł do przekonania, że stosowanie takich generatorów nie jest racjonalne z powodu dużego wydatku prądowego (mały spółcznnik wydajności prądnicy) oraz wysokiej ceny samej maszyny. Dlatego też Pan Prezydent przeszedł do stosowania przerywanego prądu stałego, choć doskonale jednocześnie zdawał Sobie sprawę, że i takie rozwiązanie nie jest odpowiednie również do rozwinięcia na skalę techniczną.

W następnej z kolei serji doświadczeń został zastosowany generator prądu o normalnej częstotliwości. Napięcie prądu było przez



Rycina 3.

T — transformator;
K — płomień łuku elektrycznego;
g — kondensator;
h — cewka samoindukcyjna;
l — cewka samoindukcyjna (duża);
i — cewka samoindukcyjna.

transformator T (rycina 3) podniesione do 50 000 V. Aby uzyskać częstotliwość prądu 6000 — 10 000 okresów/*sek*, postanawia Pan Prezydent zastosować odpowiedni układ cewek samoindukcyjnych i kondensatorów.

Okazało się jednak, że wówczas ani w technice nie było odpowiednich kondensatorów na wysokie napięcie, ani teoretycznie potrzebny materjał nie był przygotowany. Zupełnie zatem ubocznie zabiera się Pan Prezydent do opracowania potrzebnych kondensatorów i przeprowadza w tej dziedzinie specjalne studja i doświadczenia. Badania te okazały się niezmiernie cenne i ważne zarówno dla samej rozbudowy problemu azotowego, jak też i dla teorji oraz praktyki elektrotechnicznej[3]).

Dalsze badania Pana Prezydenta prowadzone już tym razem na 25 KW instalacji pozwoliły zorjentować się nietylko w wielu szczegółach budowy elektrotechnicznych urządzeń, lecz doprowadziły do cennych obserwacyj natury chemiczno-technicznej. Mianowicie[4]):

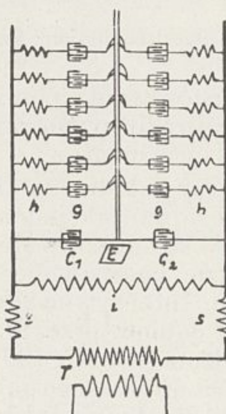
1) utlenienie NO t. j. przejście tego na NO_2 wymaga względnie długiego czasu;

2) nawet bardzo rozcieńczone tlenki azotu można absorbować przez odpowiednią instalację wież absorbcyjnych;

3) 60% HNO_3 pozbawiony zupełnie HNO_2 może być uzyskany przez absorbcję gazu wodą o 60°;

4) wydajność wzrasta o około 20% przez dodanie do powietrza wybuchowej mieszaniny wodoru i tlenu w ilości około 5%.

Wobec tego, że głównym celem Towarzystwa finansującego badania Pana Prezydenta była produkcja HNO_3 na skalę przemysłową, postanowiono z kolei zbudować aparaturę większą, tym razem o mocy około 100 KM. Ta mała próbna fabryczka zbudowana została w Vevey i uruchomiona po raz pierwszy na jesieni 1903 r. Jako źródło prądu zastosowano tym razem generator prądu zmiennego 3600 V, 50 okresów. Transformator 75 KWatowy podnosił napięcie do 50 000 V. Piec elektryczny był już stosunkowo dużych wymiarów. Średnica jego wynosiła 1,5 *m*, wysokość zaś 4,6 *m*. Początkowo zastosowany układ połączeń okazał się niezupełnie zadowalający i dlatego też Pan



Rycina 4.

hh—cewki samoindukcyjne; g, C_1, C_2—kondensatory; T—transformator; SS—cewki; E—ziemia; i—cewka samoindukcyjna duża.

Prezydent zmienił go na inny (rycina 4). Ten ostatni pozwalał na pracę ciągłą i prawie zupełnie automatyczną.

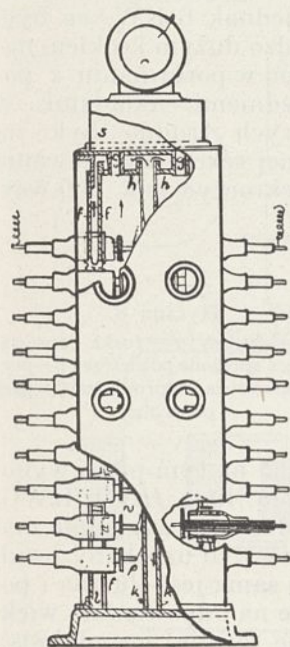
Przekrój podłużny pieca elektrycznego przestawia rycina 5. Zewnętrzną częścią pieca jest płaszcz z blachy żelaznej, w którym tkwią elektrody w dziesięciu poziomych rzę-

[2]) Przemysł Chem. **6**, 175, (1922).

[3]) Na podstawie przeprowadzonych w tej dziedzinie badań uzyskał Pan Prezydent cały szereg patentów, dla eksploatacji których została założona fabryka we Fryburgu pod nazwą „Société Générale de Condensateurs Électriques à Fribourg". Ten dział prac Pana Prezydenta jest dokładnie omówiony w artykule p. prof. Drewnowskiego.

[4]) Revue électr. 30.X (1907).

dach. W każdym rzędzie jest dziewięć elektrod. Wewnątrz pieca znajduje się jedna wspólna uziemiona elektroda, wykonana w postaci walca aluminjowego. Elektrody boczne są izolowane od samego pieca. Powietrze wtłaczane od spodu pieca, przed wejściem w sferę wyładowań ogrzewało się uprzednio, przechodząc przez rury *l* i wnętrze wspólnej elektrody, skąd po przejściu przez płomień kierowane było do góry pieca i wędrowało do aparatów absorbcyjnych. Wobec tego, że każda sekcja wyładowania prądu była podzielona nie-



Rycina 5.
l — wlot powietrza; *ff* — ściany rury prowadzącej powietrze z *l*; *hh* — ściany elektrody środkowej; *kk* — otwory wylotowe powietrza z elektrody środkowej; S — wylot gazów z pieca; *pp* — elektrody; *r* — izolatory; *n* — płytki mikowe.

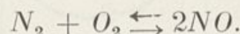
jako na połowę wspólną uziemioną elektrodą aluminjową, izolacja użyta do budowy pieca mogła być obliczona na połowę wysokości stosowanego do pieca napięcia, t. zn., że uwzględniono napięcie 25 000 V, mimo stosowanych 50 000 V. W obwodzie każdego płomienia znajdowała się cewka samoindukcyjna *h* i kondensator *g* (rycina 4). Pojemność obwodu wynosiła 0,01 mikrofarada, samoindukcja zaś 0,03 Henry. Odległość poszczególnych elektrod od wspólnej środkowej wynosiła 4 *cm*. Każdy obwód wyładowania zużywał około 0,05 A. Płomień tworzył się między końcówką elektrody *p* i wspólną elektrodą aluminjową *h*. Aby uchronić elektrody od intensywnego promieniowania stosowano płytki z miki *n*. Wzdłuż zewnętrznej ściany pieca rozmieszczone były okienka z miki pozwalające obserwować jego wnętrze.

Tlenek azotu uzyskiwany na tym piecu był pochłaniany w odpowiedniej baterji wież absorbcyjnych.

Mimo, że piec ten pracował zupełnie zadowalająco, nie mógł się Pan Prezydent zgodzić na uznanie go za doskonały i w dalszym ciągu starał się go ulepszyć. Po dłuższej obserwacji pracy pieca postanowił Pan Prezydent zastosować nowe pomysły do samej konstrukcji aparatu. Powodem tych postanowień była w pierwszym rzędzie wysoka cena instalacji, a to głównie z racji stosowania wysokiego napięcia.

Chcąc koszty instalacji obniżyć, należało stosować więcej energji na poszczególnym płomieniu, aby tem samem zwiększyć zdolność przetwórczą aparatu. Ta droga, jak się okazało, nie była jednak właściwa, stwierdzono bowiem, że wraz ze wzrostem energji w płomieniu zmniejsza się wydajność obliczona na 1 KWG. Między innemi, powodem tego było przesunięcie faz, zwiększające straty energetyczne wraz ze wzrostem mocy, zużywanej w poszczególnym płomieniu.

W tym mniej więcej czasie wychodzą prace[5]) nad stanem równowagi pomiędzy N_2, O_2 i NO w wysokich temperaturach. Z prac tych wynika, że im wyższa jest temperatura, tem większa staje się koncentracja NO, czyli równowaga przesuwa się na prawo w równaniu reakcji:



$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO.$$

Ażeby tedy dojść do możliwie dużej koncentracji NO w gazach poreakcyjnych, powinno się zastosować możliwie wysoką temperaturę płomienia elektrycznego. W praktyce jednakże gazy po wyjściu ze sfery wysokich temperatur stopniowo ochładzają się, a tem samem i utworzony już NO ma warunki rozkładania się do koncentracyj, odpowiadających właśnie owym niższym temperaturom. Szybkość tego rozkładu, jak i tworzenie się tlenku azotu, zależy bowiem również od temperatury. Im niższa jest temperatura, tem mniejszą staje się szybkość rozkładu, a poniżej 1000° jest już ona tak mała, że, praktycznie rzecz biorąc, pozostaje zupełnie bez znaczenia.

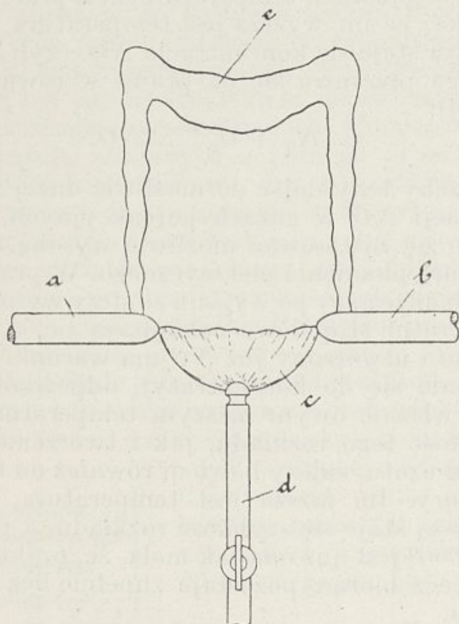
Płomień uzyskiwany w dotychczas stosowanym przez Pana Prezydenta piecu nie odpowiadał tym warunkom, posiadał bowiem całą skalę temperatur od najniższych do najwyższych.

Ostatnią wreszcie przyczyną, która skłoniła Pana Prezydenta do zarzucenia dotychczasowej koncepcji, była wiadomość o rezultatach uzyskiwanych przez Birkelanda i Eydego. Pan Prezydent otrzymał w tym czasie tłómaczenie komunikatu wygłoszonego przez Siegfrieda Edströma na Kongresie w Saint Louis w 1904 r., z którego miało wynikać, że Birkeland i Eyde otrzymują wydajność około 900 *kg* HNO_3 z 1 KW-roku, a więc trzykrotnie większą od uzyskiwanej na dotychczasowym piecu Pana Prezydenta. Jak się później okazało, informacje te były nieścisłe i mocno przesadzone, rezultaty uzyskiwane przez Birkelanda i Eydego nie były bynajmniej lepsze aniżeli uzyskane w Vevey. W każdym razie otrzymana wiado-

[5]) Nernsta oraz Muthmanna i Hofera.

mość była dla Pana Prezydenta bodźcem, by ostatecznie zacząć realizować Swe nowe pomysły.

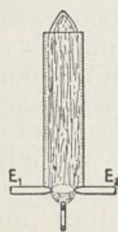
Opierając się na rezultatach prac o równowadze między N_2, O_2 i NO, postanowił Pan Prezydent pracować płomieniem o jaknajwyższej temperaturze ostro ograniczonej, a więc możliwie bez całej skali temperatur zniżających się. Zanim jednak można było przystąpić do rozwiązania tego zadania należało pokonać inną jeszcze trudność, a mianowicie możność uzyskania płomienia niegasnącego na dostatecznie dużej przestrzeni i przy, stosunkowo do zaprojektowanej odległości elektrod, niewysokiem napięciu.



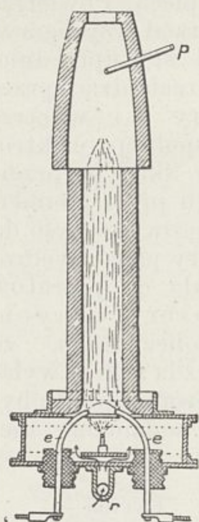
Rycina 6. (do patentu szwajcarskiego 33694)
a, *b* — elektrody; *c* — płomień gazowy; *d* — palnik gazowy; *e* — łuk elektryczny.

W tym celu wykonał Pan Prezydent najpierw urządzenie przedstawione na rycinie 6. Ten pomysł został również opatentowany[6]).

Wychodząc z założenia, że każdy płomień daje mniej lub więcej zjonizowane powietrze, przez które już łatwo może nastąpić wyładowanie elektryczności w formie łuku — stosuje Pan Prezydent płomień palnika motylkowego, wstawionego między elektrody wysokiego napięcia. Już w pierwszych próbach realizacji tego pomysłu (rycina 7) udaje się na odległości 5 *cm* między elektrodami przepuszczać prąd o dużem stosunkowo natężeniu, a mianowicie 4 A przy względnie niskiem napięciu. Aby przekonać się o praktycznych wartościach przerobionych prób skonstruował Pan Prezydent nowy piec elektryczny (rycina 8), którego główną cechą była spokojna praca niegasnącego płomienia. Jakkolwiek piec ten posiadał tylko jedną sekcję wyładowania prądowego, zużywał on jednak 6 KW, co było bardzo dużym krokiem naprzód w porównaniu z poprzedniemi układami, w których trudno było na jednej sekcji wyładowania przekroczyć moc 500 watów.



Rycina 7.
$E_1 E_2$ — elektrody.



Rycina 8.
ee — elektrody; *r* — rurka doprowadzająca sprężone powietrze; *p* — porcelanowa rura, odprowadzająca gazy do analizy.

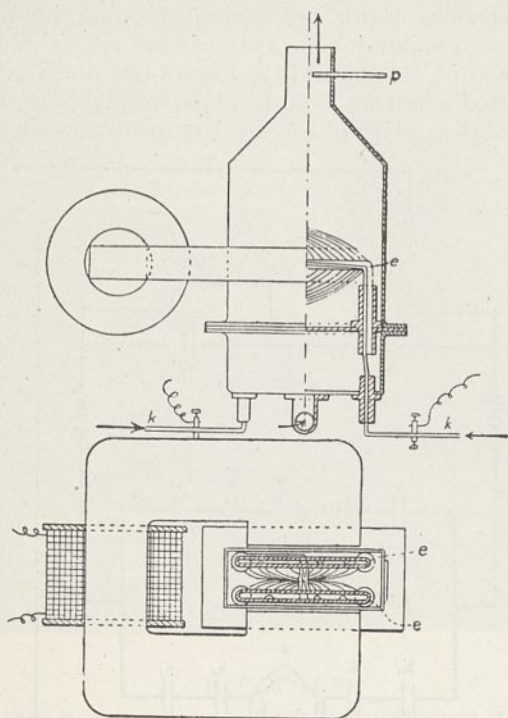
Wydajność uzyskana na tym piecu wynosiła jednak tylko około 40 *g* HNO_3/KWG. Jeśli jednak wziąć pod uwagę względnie małą moc pieca, jako całości, to uzyskany rezultat wskazywał, iż idea sama jest słuszna i pozwala przypuszczać, że na odpowiednio większej instalacji wzrośnie również i wydajność. Należało zarazem na podstawie tych wyników sądzić, że musi istnieć jeszcze jakiś czynnik, który przeszkadza otrzymaniu spodziewanych rezultatów.

Obserwując gołem okiem płomień w swym ostatnim piecu, przyszedł Pan Prezydent do wniosku, że jednak nie odpowiada on stawianym wymogom, gdyż sfera niskich temperatur płomienia zajmuje w dalszym ciągu zbyt dużą część wnętrza pieca. Zastanawiając się tedy dalej nad zagadnieniem płomienia o jednolitej wysokiej temperaturze z możliwie małą strefą coraz niższych temperatur, Pan Prezydent doszedł do koncepcji płomienia ruchomego, otrzymywanego pod wpływem prądu zmiennego w silnem polu elektromagnetycznem. Koncepcja ta opiera się na zasadzie, że łuk elektryczny, jako przewodnik prądu zmiennego, umieszczony w polu magnetycznem, którego linje sił krzyżują się z kierunkiem prądu, zmuszony zostaje do ruchu. W tych warunkach cała aureola pośrednich temperatur powinnaby zniknąć, a otrzymywałoby się jedynie wąsko ograniczoną sferę najwyższej temperatury. Rycina 9 przedstawia wygląd zewnętrzny i przekrój takiego pieca.

Elektrodami *e* były dwie rury miedziane zgięte w kształcie odwróconej litery U. Część pozioma elektrod wynosiła około 20 *cm*, odległość między niemi 4 *cm*. Gaz dla motylko-

[6]) Pat. szwajc. 33694.

wych płomyków gazowych doprowadzany był przez same elektrody. Płomyki tworzyły więc jakby most między elektrodami. Komora pieca miała przekrój prostokątny i była stosunkowo małych rozmiarów. Powietrze wprowadzano od dołu, odprowadzano górą. Prąd zmienny o napięciu 4500 V i częstotliwości 60 okresów na *sek* doprowadzano do przewodników *k*. Przez *p* pobierano próby gazu do analizy.



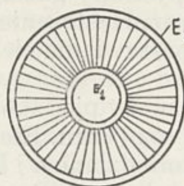
Rycina 9.

ee — elektrody; *kk* — przewodniki prądu elektrycznego; *p* — rurka odprowadzająca gazy do analizy.

Pod wpływem działania elektromagnesu płomień wyładowania zmiennego prądu elektrycznego przyjmował kształt, jak widać na rycinie. Linje sił pola magnetycznego są poziome i przecinają przestrzeń między elektrodami pod kątem prostym.

W początkach 1905 r. piec był gotów do pracy. Okazało się jednak, że już po 15 minutach od chwili uruchomienia trzeba było go gasić. Temperatura wnętrza była tak wysoka, iż w płomieniu wyraźnie występował zielony kolor soli miedzi. Widocznie samo chłodzenie powietrzem, dotychczas stosowane na poprzednich piecach, było w tym wypadku niedostateczne i trzeba było pomyśleć o innej konstrukcji, uwzględniającej i ten czynnik.

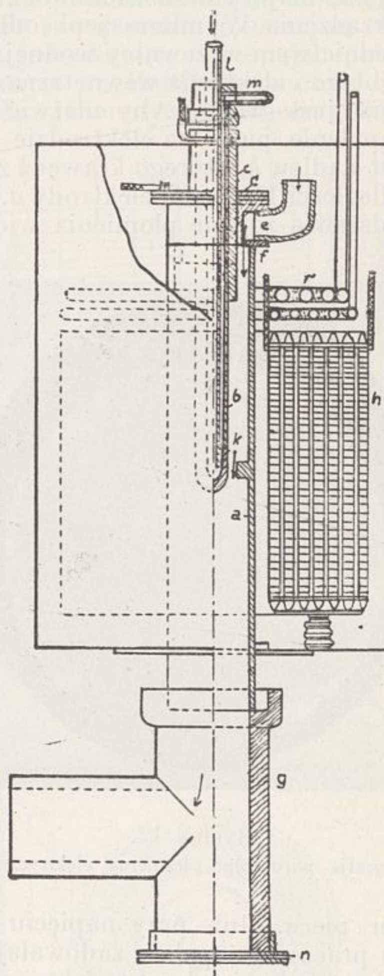
Rozważania nad dotychczas uzyskanemi rezultatami nasunęły Panu Prezydentowi myśl stworzenia wirującego płomienia elektrycznego. Mianowicie, o ile łuk elektryczny będzie uzyskiwany pomiędzy elektrodami współśrodkowemi (rycina 10), a linje sił pola magnetycznego będą biegły prostopadle do kierunku prądu, a więc równolegle do osi układu współśrodkowych elektrod, to ruch płomienia stanie się istotnie wirowym, przyczem środkiem wirowania będzie elektroda wewnętrzna.



Rycina 10.

E_1 i E_2 — koncentryczne elektrody.

W tej koncepcji pieca mógł Pan Prezydent usunąć jednocześnie za jednym zamachem jeszcze jedną wadę poprzednich konstrukcyj, mianowicie konieczność podtrzymywania ciągłości palenia się łuku przy pomocy czynnika zewnętrznego, jakim był płomyk gazowy. Elektrody bowiem współśrodkowe

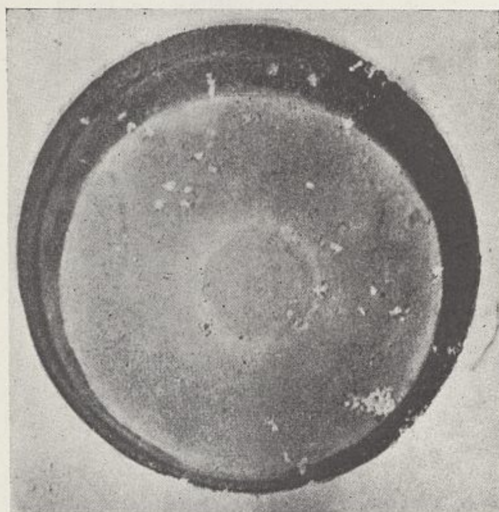


Rycina 11.

a — elektroda zewnętrzna; *b* — elektroda wewnętrzna; *d* — pokrywa; *c* — rura z piaskowca; *e* — wlot powietrza; *f* — przejście dla powietrza; *g* — rura odprowadzająca gazy; *h* — cewka elektromagnetyczna; *r* — wężownica chłodząca; *l* — wlot wody chłodzącej elektrodę środkową; *m* — wylot wody chłodzącej; *k* — nadlew ułatwiający zapalenie pieca; *n* — płytka mikowa.

mogły być w jednem miejscu przysunięte do siebie dostatecznie blisko n. p. przez odpowiedni występ, ażeby przy względnie niskiem napięciu (3000—5000 Volt) spowodować powstanie łuku, który, będąc spychany gazami przepływającemi, mógłby się rozprzestrzeniać, nie gasnąc, aż do szerokości rozstawienia elektrod.

Rycina 11 przedstawia pierwszy piec skonstruowany na podstawie tych rozważań. Elektrodami są tu dwa cylindry miedziane *a* i *b* o średnicy 15 *cm* i 6 *cm*. Elektroda wewnętrzna *b* umocowana za pośrednictwem izolatora do pokrywy *d*. Powietrze doprowadza się od góry przez rurę *e* a po przejściu przez sferę płomienia, kierowane jest do rury *g*, skąd znowu przechodzi do komory utleniającej (niezaznaczonej na rysunku). Cewka elektromagnesu *h* opiera się o dno zbiornika poprzez izolatory porcelanowe. Zbiornik napełniony jest olejem, mającym za zadanie chłodzenie całego urządzenia. Wymiana ciepła odbywa się za pośrednictwem wężownicy wodnej. Niezależnie od tego i elektroda wewnętrzna również chłodzona jest wodą. Aby ułatwić początkowe zapalenie pieca na elektrodzie *b* wykonany jest nadlew *k*, którego krawędź znajduje się w odległości 15 *mm* od elektrody *a*. Rycina 12 przedstawia zdjęcie płomienia widzianego



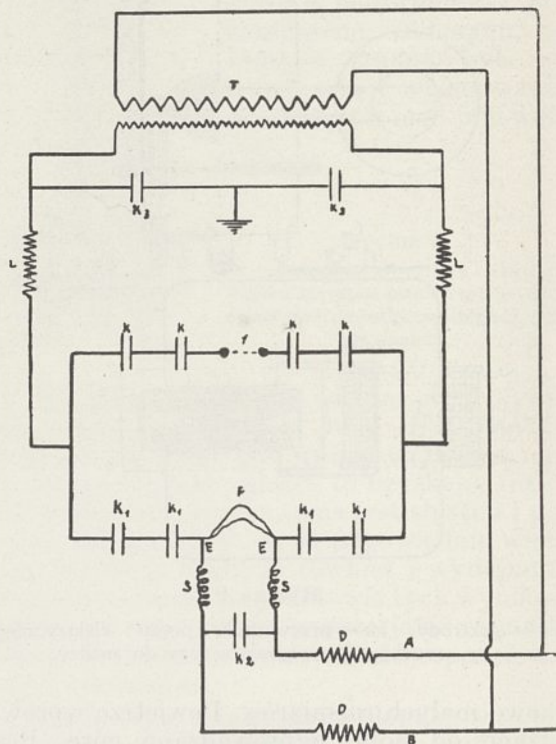
Rycina 12.
Fotografja wirującego płomienia elektrycznego.

od spodu pieca. Już przy napięciu 3000 V piec ten pracował zupełnie zadowalająco.

Dzięki układowi połączeń elektrycznych[7]), jakie z kolei Pan Prezydent obmyślił, udało się i sam piec znacznie udoskonalić, oraz pracę w dużym stopniu uprościć (rycina 13).

Mimo stosowania względnie niskiego napięcia w sieci A i B, dzięki odpowiedniej kombinacji obwodu wysokiego napięcia z niskiem, udaje się pracować z płomieniem, którego zapalenie nie nasuwa żadnych kłopotów. Układ ten pozwala w każdej chwili piec zatrzymać i w każdej chwili uruchomić go znowu.

Dzięki temu też układowi moc jednego pieca, posiadającego tylko jednę sekcję wyładowania, można było doprowadzić do 27 KW. Transformator T podwyższa napięcie z sieci A—B dziesięciokrotnie. Przeprowadzone do-



Rycina 13.
A i B—doprowadzenie prądu; E—elektroda; T—transformator; F—płomień łuku elektrycznego; K, K_1, K_2, i K_3—kondensatory; S—cewki samoindukcyjne; L - cewka indukcyjna bez rdzenia żelaznego.

świadczenia na tym piecu wykazały znaczną jego wyższość w porównaniu z poprzedniemi. Wydajność wynosiła powyżej 60 $g HNO_3$/1 KWG, i wzrastała z szybkością przepuszczanego powietrza. Dzięki zastosowaniu wirującego płomienia udało się znacznie obniżyć również temperaturę gazów opuszczających piec.

Przeliczając uzyskaną wydajność okazało się, iż wynosi ona conajmniej 525 $kg\ HNO_3$/1 KW-rok. Oczywiście, że przy użyciu pieca na skalę przemysłową, liczba ta powinna była znacznie wzrosnąć.

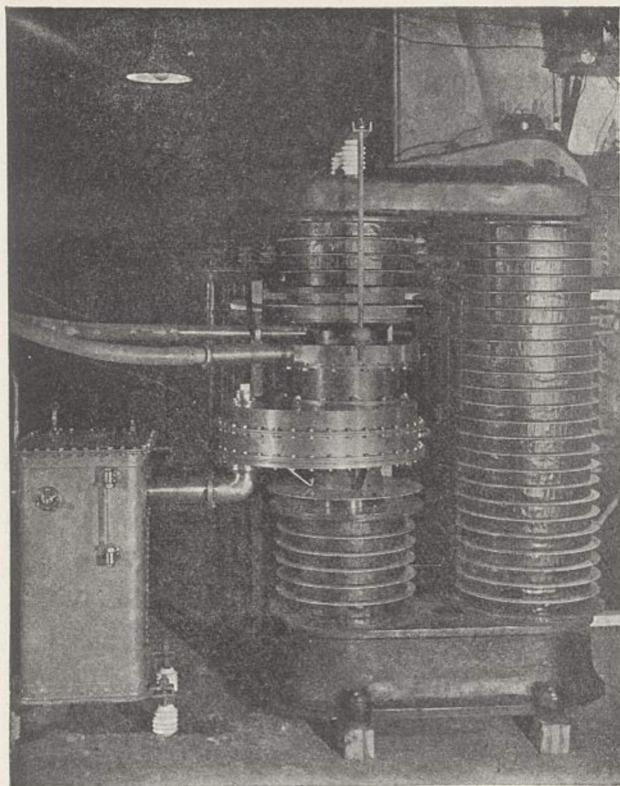
Następne pomysły udoskonalenia pieca elektrycznego przedstawiają rysunki 15[8]), 16[8]) i 17[9]).

Rycina 15 przedstawia odmianę pieca omówioną uprzednio na rycinie 9. I tu mamy płomyk gazowy i cewkę elektromagnetyczną

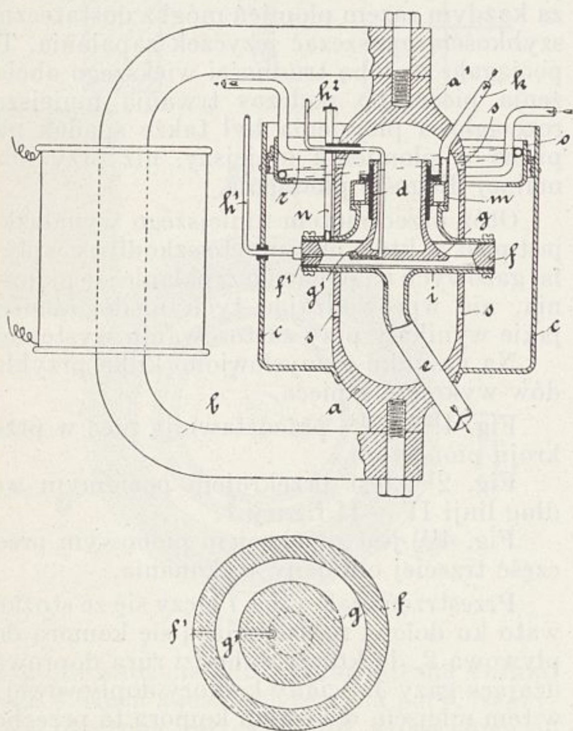
[7]) Patent niem. 184506.

[8]) Patent szwajc. 35840.

[9]) Patent franc. 380614.



Rycina 14 [10]).
Wygląd zewnętrzny pieca elektrycznego, użytego do ekspertyzy w roku 1908, na podstawie której „Aluminium Industrie A. G." przystąpiła do budowy fabryki kwasu azotowego w Chippis.

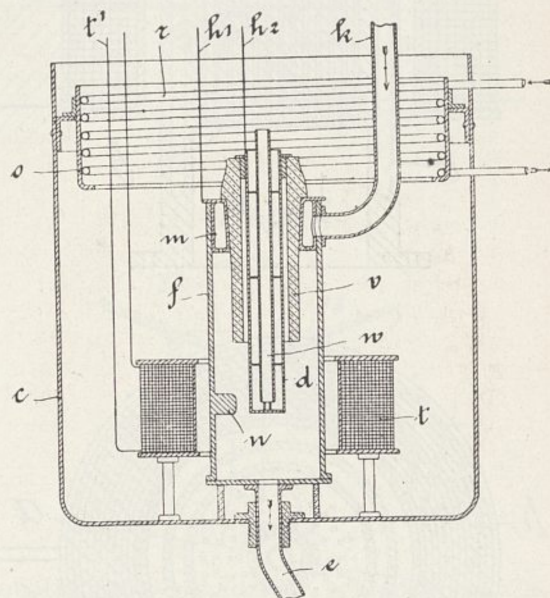


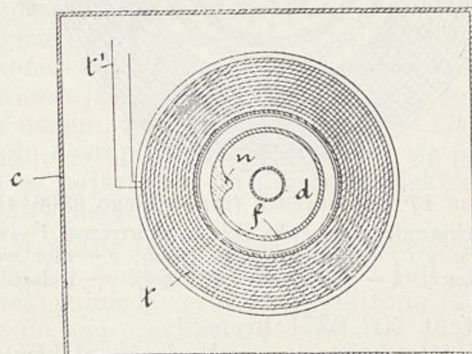
Rycina 15 (do patentu szwajcarskiego 35840).
h_1 h_2— doprowadzenie gazu świetlnego; *b* — elektromagnes; *f* i *g* — koncentryczne elektrody.

zarazem. Charakterystyczny jest zastosowany również tutaj współśrodkowy kształt elektrod.

Rycina 16 przedstawia odmianę pieca w zasadzie podobnie zbudowanego jak piec na rycinie 11. Różnica polega głównie na tem, że stosowana w tym wypadku cewka elektromagnetyczna ma znacznie mniejsze rozmiary. Należy również podkreślić inny sposób chłodzenia elektrody wewnętrznej. Na rycinie 17 widzimy znów pewną odmianę tegoż pieca. Tu zwrócono baczną uwagę na szybkie oziębianie gazów wychodzących, to też elektroda *b* w swej dolnej części posiada pionowe chłodzone kanaliki. Ze względów konstrukcyjnych cewka elektromagnetyczna znajduje się nazewnątrz komory pieca i nie jest już chłodzona. Obie elektrody mogą być chłodzone tem samem medium np. wodą, olejem.

Ostatnio omówione patenty stanowiły poważną zdobycz techniczną i zostały zakupione przez szwajcarskie konsorcjum. Pan Prezydent jednakowoż, odstępując patenty zagranicznym kapitalistom, wyraźnie w umowie wyłączył tereny wchodzące dzisiaj w skład



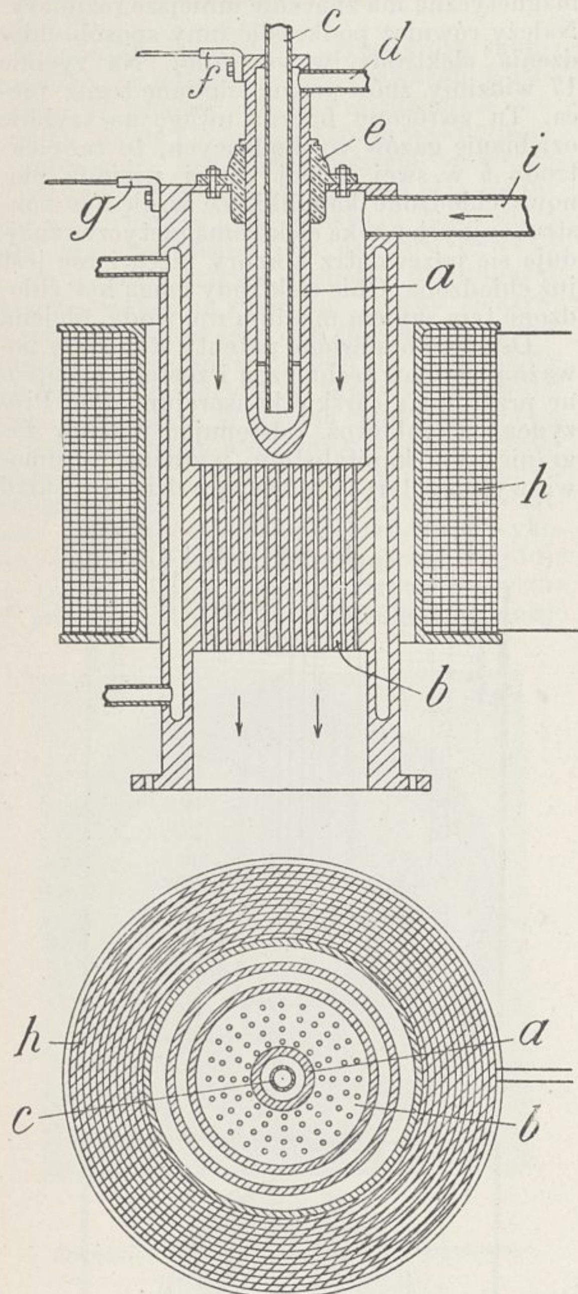


Rycina 16 (do patentu szwajcarskiego 35840).
t — cewka elektromagnetyczna; *f* i *d* — koncentryczne elektrody; *n* — nadlew, ułatwiający zapuszczanie pieca.

---

[10]) Przemysł Chem. 6, 128, (1922).

Państwa Polskiego, pragnąc tutaj oddać swój dorobek do dyspozycji zbliżającej się zwycięskiej Polsce. Po odzyskaniu niepodległości zgłasza Pan Prezydent w Polskim Urzędzie Patentowym dwa patenty na najnowszy model pieca elektrycznego, w których ujmuje istotę swego wynalazku w sposób następujący [11]), [12]):



Rycina 17 (do patentu francuzkiego 380614). *a* i *b* — elektrody; *h* — cewka elektromagnetyczna; *i* — wlot powietrza; *g* i *f* — doprowadzenie prądu; *c* — wlot wody chłodzącej; *d* — wylot wody chłodzącej; *e* — izolacja.

Patent Nr. 6371 brzmi:

„U dotychczas znanych pieców elektrycznych z wirującym pod wpływem pola magnetycznego płomieniem, zasilanym prądem zmiennym, zachodzi ponowne zapalanie się płomienia, konieczne przy każdorazowej zmianie prądu, przeważnie w tem miejscu, gdzie znajdował się płomień w ostatnim momencie przed swem zagaśnięciem i gdzie w następnej chwili występują jeszcze zjonizowane gazy.

Zdarza się jednak często, że właśnie w chwili, gdy prąd przechodzi przez punkt zerowy, zjonizowane gazy ulegną rozpędzeniu przez falę gazową, a to znacznie utrudnia ponowne zapalanie się płomienia. Ażeby mimo tych zjawisk utrzymać piec w ciągłym ruchu, jest niezbędnie koniecznem zastosować prąd o wyższem napięciu i pracować z większem przesunięciem fazy, co pociąga za sobą mniej korzystne wykorzystanie prądu.

Proponowano już zatem, by jednę elektrodę zaopatrzyć w rodzaj występu lub języczka zmniejszającego odległość elektrod w pewnem miejscu przestrzeni reakcyjnej, co ułatwia ponowne powstanie płomienia w tem miejscu, jednakże zastosowanie takiego występu wykazuję tę niedogodność, że w tem miejscu największego zbliżenia elektrod płomień trwa zbyt długo w stosunku do czasu trwania jednego półokresu prądu zmiennego. Praktycznie było jednak rzeczą niemożliwą zwiększyć tak natężenie pola magnetycznego, pod którego działaniem płomień wiruje, aby za każdym razem płomień mógł z dostateczną szybkością opuszczać języczek zapalania. To pociągało za sobą trudności większego obciążenia pieca, bo podczas trwania mniejszej rozciągłości płomienia był także spadek napięcia w płomieniu mniejszy, niż przy normalnej długości płomienia.

Otóż przedmiotem niniejszego wynalazku jest piec, w którym usunięto szkodliwy wpływ fal gazowych na ponowne zapalanie się płomienia, nie wprowadzając tych niedogodności, jakie wynikały przy zastosowaniu występów.

Na rysunku uzmysłowiono kilka przykładów wykonania pieca.

Fig. 1[13]) i 3[14]) przedstawiają piec w przekroju pionowym.

Fig. 2[13]) jest przekrojem poziomym według linji II — II figury 1.

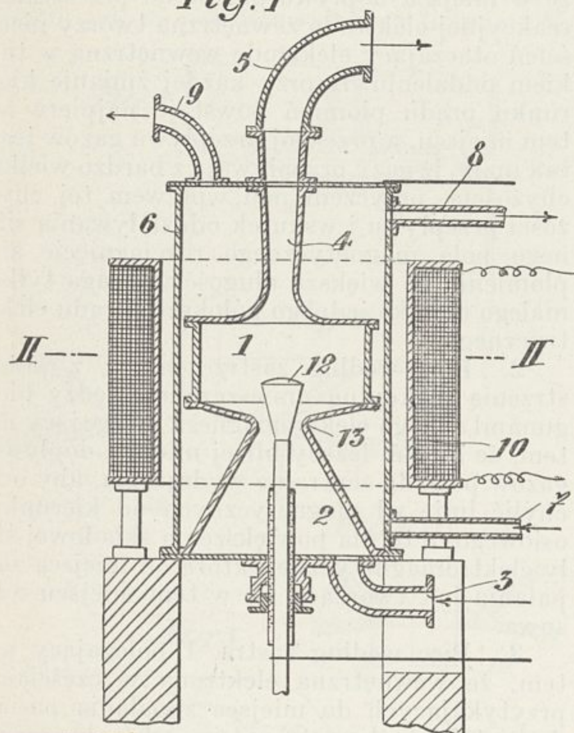
Fig. 4[15]) jest przekrojem pionowym przez część trzeciej odmiany wykonania.

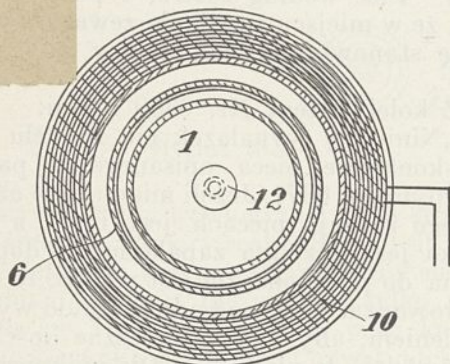
Przestrzeń reakcyjna *1* łączy się ze stożkowato ku dołowi rozszerzającą się komorą dopływową *2*, do której wchodzi rura doprowadzająca gazy *3*. Ściany komory dopływowej *2* w tem miejscu, w którem komora ta przechodzi w przestrzeń reakcyjną *1*, t. j. tam, gdzie

[11]) Patent polski 6371.
[12]) Patent polski 6369.

[13]) Rycina 18.
[14]) Rycina 19.
[15]) Rycina 19.

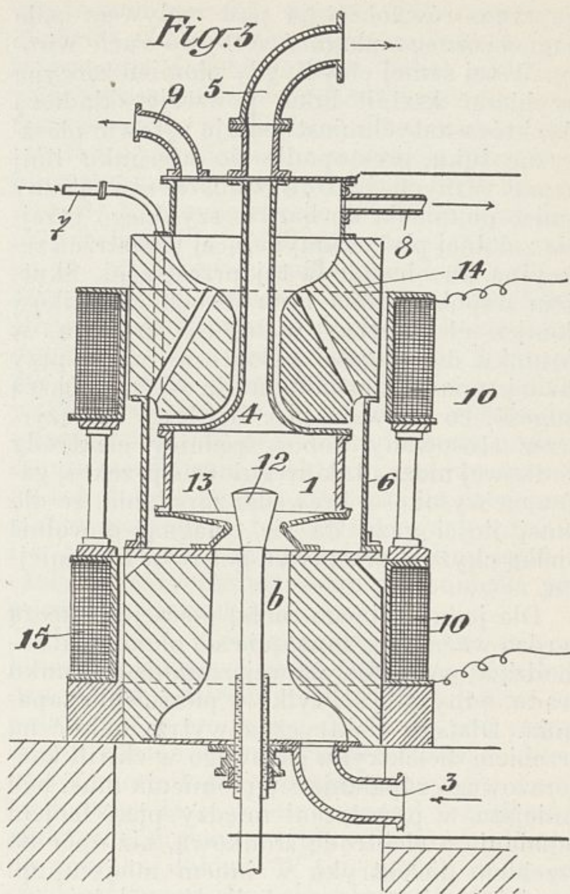
gazy wchodzą do przestrzeni reakcyjnej, tworzą krawędź *13* w rodzaju pierścienia. U góry przytyka do przestrzeni reakcyjnej *1* kanał do raptownego schładzania *4*, przez który dostają się gazy do kanału wylotowego *5*. Przestrzeń reakcyjna wraz z kanałem chłodzącym jest otoczona naczyniem cylindrycznem *6*, przez które może przepływać ciecz schładzającą

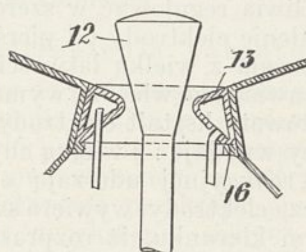




Rycina 18.

ca doprowadzana lub odprowadzana rurami *7* lub *8*. Rura *9* jest wylotem dla pary. Naczynie *6* otoczone jest cewką *10*, która służy do wzbudzania silnego pola magnetycznego. Do przestrzeni reakcyjnej *1* wchodzi od dołu stożkowato zakończona, centralnie osadzona i przesuwalna w kierunku osi, elektroda *12*





Rycina 19.

zaopatrzona w urządzenie ochładzające. Zakończenie elektrody znajduje się w pobliżu pierścieniowej krawędzi *13;* oddalenie tego zakończenia od krawędzi *13* można zmieniać przesuwając elektrodę *12* i można je dobierać tak małem, że przy każdej zmianie kierunku prądu nastąpi ponowne zapalenie się płomienia na najkrótszej linji łączącej elektrodę *12* z krawędzią *13*.

W czasie ruchu pieca gazy przepływające z bardzo wielką chyżością (50 i 100 i więcej *m/sek*) pomiędzy centralną elektrodą *12* a bardzo do niej przybliżoną krawędzią *13* przesuwają płomień zasilany prądem o wysokiem napięciu w chwili jego wytworzenia się, w kierunku wolnego końca elektrody środkowej,

przyczem równocześnie pod wpływem pola magnetycznego płomień odbywa ruch wirowy. W tej samej chwili, gdy płomień zaczyna przybierać kształt łuku, powstaje składowa siła, która natychmiast usiłuje ustawić płaszczyznę łuku prostopadle do kierunku linij magnetycznych i która zmusza zewnętrzny koniec płomienia do bardzo szybkiego przejścia z dolnej płyty zamykającej przestrzeń reakcyjną ku obwodowi tej przestrzeni. Skutkiem współdziałania tych dwóch czynników płomień elektryczny w bardzo krótkim, w stosunku do długości półokresu, czasie przy każdej zmianie kierunku prądu osiąga większą długość, co pozwala piec bardziej obciążyć. Przez stosowany dobór średnicy elektrody środkowej można tak uregulować przekrój gazów na wysokości krawędzi zapalania, że dla danej ilości gazu da się osiągnąć dowolnie wielką chyżość przepływu gazów w tem miejscu.

Dla jednostajnego ruchu pieca jest rzeczą bardzo ważną, by zapalanie się płomienia, zachodzące po każdorazowej zmianie kierunku prądu, odbywało się tylko w pierścieniu zapalania. Dlatego elektryczna wytrzymałość na przebicie dielektryku gazowego w chwili każdorazowego zapalania się płomienia musi być mniejsza w przestrzeni między pierścieniem zapalania a elektrodą środkową, niż opór na przebicie dielektryku w innem miejscu np. w miejscu zjonizowanych śladów właśnie zagasłego płomienia.

Stożkowaty kształt środkowej elektrody, który umożliwia regulować w szerokich granicach oddalenie elektrody od pierścienia zapalania, pozwala z wielką łatwością uczynić zadość postawionym właśnie wymogom. Zarazem stożkowaty kształt elektrody, wskutek tego, że gazy wpadając z wielką chyżością do przestrzeni reakcyjnej uderzają o powierzchnię płaszcza elektrody, wywiera swój wpływ także w tym kierunku, iż rozpraszanie zjonizowanych gazów zachodzi łatwiej w pobliżu niej, niż przy elektrodzie cylindrycznej, a to dozwala na większe obciążenie pieca.

Przy piecu według fig. 3 (rycina 19) znajduje się komora reakcyjna *1* pomiędzy dwoma biegunami magnesów *14* i *15*, które wytwarzają bardzo silne pole magnetyczne. Centralne wydrążenie *b* znajdujące się w biegunie *15* powoduje rozbieżność linji sił magnetycznych w dolnej części komory reakcyjnej i w miejscu, gdzie odbywa się zapalanie płomienia. Wskutek tego zewnętrzny koniec płomienia odchyla się ku obwodowi szybciej, niż w piecu według figury 1.

Przy wyobrażonej na figurze 4 przestrzeni zapalania część tworząca krawędź *13* jest umocowana zapomocą dającego się wymieniać pierścienia *16* i posiada dopływ i odpływ dla cieczy chłodzącej. Umożliwia to szybką wymianę elektrody wewnętrznej i tej części elektrody zewnętrznej, która jest narażona na największe zużycie.

Zastrzeżenia patentowe:

1. Piec do poddawania gazów i par działaniu płomienia zasilanego prądem zmiennym o wysokiem napięciu, wirującego pod wpływem pola magnetycznego, polegający na tem, że w miejscu dopływu gazów do przestrzeni reakcyjnej elektroda zewnętrzna tworzy pierścień otaczający elektrodę wewnętrzną w takiem oddaleniu, iż przy każdej zmianie kierunku prądu płomień powstaje najpierw w tem miejscu, a przekrój przepływu gazów jest tak mały, iż gazy przepływają z bardzo wielką chyżością, przyczem pod wpływem tej chyżości przepływu i wskutek oddziaływania silnego pola magnetycznego rozciągnięcie się płomienia na większą długość wymaga tylko małego ułamka jednego półokresu prądu elektrycznego.

2. Piec według zastrzeżenia 1 z przestrzenią reakcyjną umieszczoną między biegunami silnego elektromagnesu polegający na tem, że biegun leżący bliżej miejsca dopływu gazów posiada centralne wydrążenia, aby odchylić linje sił magnetycznych od kierunku osiowego, a to dla powiększenia składowej siły elektromagnetycznej, która od miejsca zapalania łuk tworzący się w tem miejscu odsuwa.

3. Piec według zastrz. 1 polegający na tem, że wewnętrzna elektroda w częściach przytykających do miejsca zapalania posiada kształt stożkowaty w tym celu, aby przez przesuwanie tej elektrody w kierunku podłużnym można było zmieniać wielkość szczeliny zapalania.

4. Piec według zastrz. 1 polegający na tem, że w miejscu zapalania zewnętrzną elektrodę stanowi pierścień dający się odejmować".

Z kolei Patent Nr. 6369 brzmi:

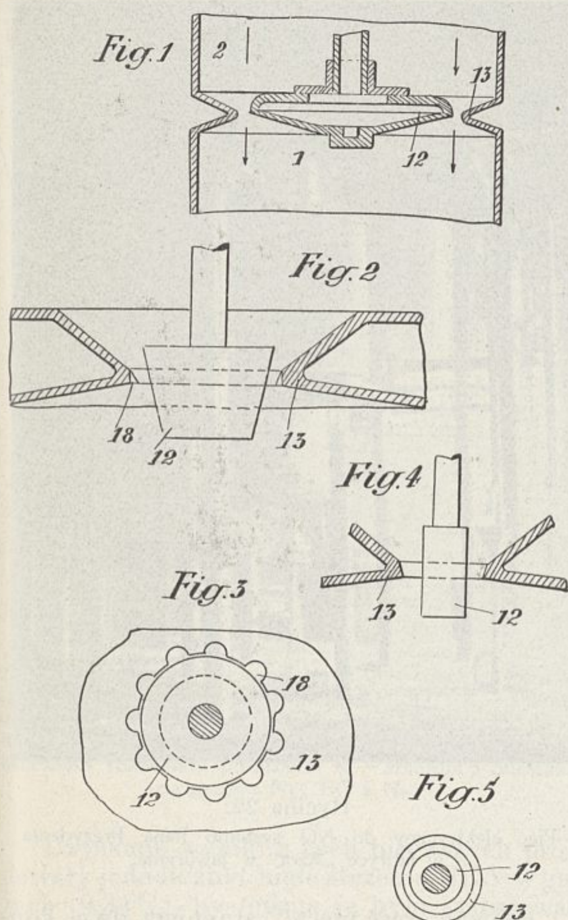
„Niniejszy wynalazek ma na celu dalsze udoskonalenie pieca opisanego w patencie głównym Nr. 6371. Jeżeli mianowicie napięcie w tego rodzaju piecach jest małe, a zatem wąska jest szczelina zapalania, zaś doprowadzana do pieca energja jest wielka, to trzeba doprowadzać gazy pod odpowiednio wyższem ciśnieniem, aby móc dostateczne ilości gazu wprowadzić do płomienia. Dla uniknięcia wynikającego stąd podrożenia kosztów ruchu możnaby np. zastosować urządzenia doprowadzające część gazów wprost do komory reakcyjnej tak, by tylko pewna część gazów przechodziła przez szczelinę. Tego rodzaju modyfikacja jest jednak dla ruchu pieca mało odpowiednia.

Poniżej opisano zatem urządzenie mające na celu zwiększenie przekroju przepływu dla

gazów bez zmieniania szerokości szczeliny, w której odbywa się zapalanie.

Poszczególne przykłady sposobów wykonania uwidocznia rysunek.

A więc zatrzymując tę samą szerokość szczeliny można przekrój przepływu zwiększyć np. w ten sposób, że dla pierścienia zapalania obiera się większą średnicę, a w razie potrzeby można pójść tak daleko, aż zewnętrzna elektroda bez zwężania jej utworzy pierścień. Jeżeli, jak to przedstawiono na figurze 1[16]),



Rycina 20.

średnica elektrody wewnętrznej *12* w stosunku do średnicy komory reakcyjnej *1* jest wielka, to elektrodę wewnętrzną opatruje się powierzchnią czołową nieznacznie tylko podnoszącą się ku środkowi, aby przy każdej zmianie kierunku prądu małe nawet odchylenia płomienia w kierunku osi wirowania powodowały znaczne wydłużanie się linji płomienia i by w ten sposób możliwie szybko osiągała ona większą długość.

Zamiast rozszerzać średnicę pierścienia, by uzyskać przez to wymagane zwiększenie przekroju przepływu dla gazów, można również, jak to uwidaczniają fig. 2 i 3[17]), zaopatrzyć pierścień *13* w równomiernie dookoła rozmieszczone wgłębienia *18*. Także elektroda wewnętrzna może posiadać dokoła regularnie rozmieszczone wyżłobienia. Ponieważ te wgłębienia i wyżłobienia nie wpływają szkodliwie na równomierny dopływ gazów, więc spowodowane tem zwiększenie przekroju jest bardzo celowe. Gdy nie kładzie się większej wagi na to, by doprowadzenie gazu odbywało się równomiernie, można również zwiększyć średnicę pierścienia, a elektrodę wewnętrzną osadzić w nim odśrodkowo, fig. 4 i 5 (rycina 20). Zarówno przy zastosowaniu wgłębień wzgl. wyżłobień, w pierścieniu i elektrodzie wewnętrznej, jak przy odśrodkowem umieszczaniu wewnętrznej elektrody jest rzeczą ważną tak dobrać spadek ciśnienia na całej przestrzeni szczeliny, by chyżość gazu również i w najwęższych miejscach szczeliny wystarczała do natychmiastowego przesunięcia płomienia w kierunku osi.

U pieców, które pracują z małem stosunkowo napięciem, a co za tem idzie przy bardzo małym odstępie między pierścieniem zapalającym, a środkową elektrodą, jest rzeczą odpowiednią tak umieścić przestrzeń reakcyjną i komorę doprowadzającą gazy, by komora doprowadzająca leżała ponad przestrzenią reakcyjną, a gazy przepływały przez płomień od góry ku dołowi. W ten sposób unika się spadania tworzącego się zawsze tlenku metalicznego i t. p. do szczeliny między elektrodą środkową a pierścieniem zapalania i powodowanych tem zaburzeń.

Zastrzeżenia patentowe:

1. Piec do poddawania gazów i par działania płomienia zasilanego prądem zmiennym o wysokiem napięciu, wirującego pod wpływem pola magnetycznego, w którym to piecu celem zwiększenia przekroju przepływu dla gazów bez zwiększenia małych rozmiarów szczeliny zapalania, elektroda wewnętrzna posiada dużą średnicę w stosunku do średnicy elektrody zewnętrznej, a polegający na tem, że elektroda wewnętrzna po stronie komory reakcyjnej posiada czołową powierzchnię nieznacznie tylko ku osi się podnoszącą.

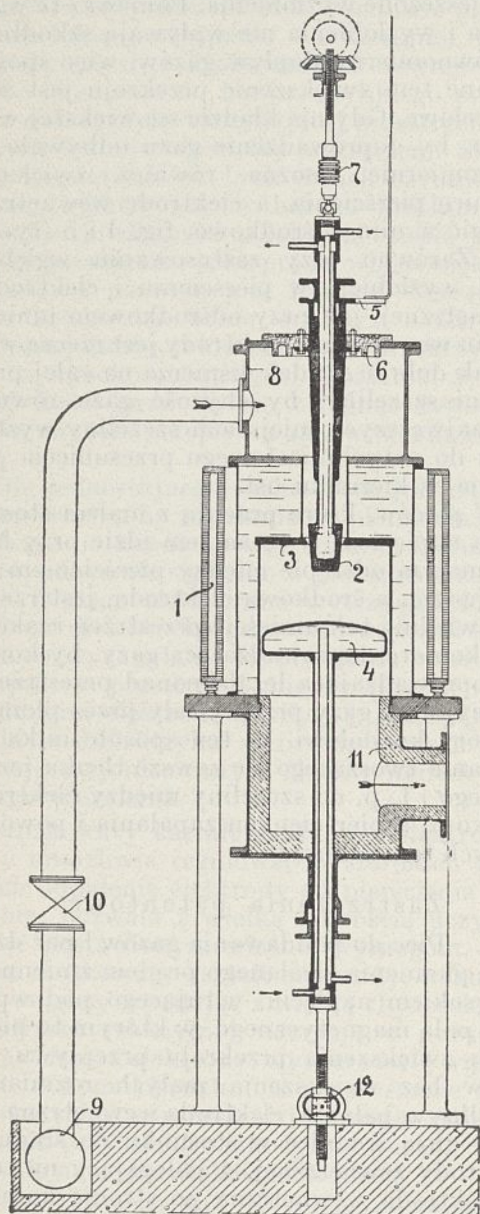
2. Piec według zastrzeżenia 1 polegający na tem, że w pierścieniu otaczającym elektrodę wewnętrzną znajdują się równomiernie wokoło rozmieszczone wgłębienia, a to w tym celu, aby przy małej średnicy elektrody wewnętrznej osiągnąć dostatecznie wielki przekrój dla przepływu gazów pomimo małej szerokości szczeliny.

3. Piec według zastrzeżenia 1 polegający na tem, że na elektrodzie wewnętrznej znajdują się równomiernie wokoło rozmieszczone

[16]) Rycina 20.

[17]) Rycina 20.

wyżłobienia, a to w tym celu, aby przy małej średnicy elektrody wewnętrznej osiągnąć dostatecznie wielki przekrój dla przepływu gazów, pomimo małej szerokości szczeliny.



Rycina 21.

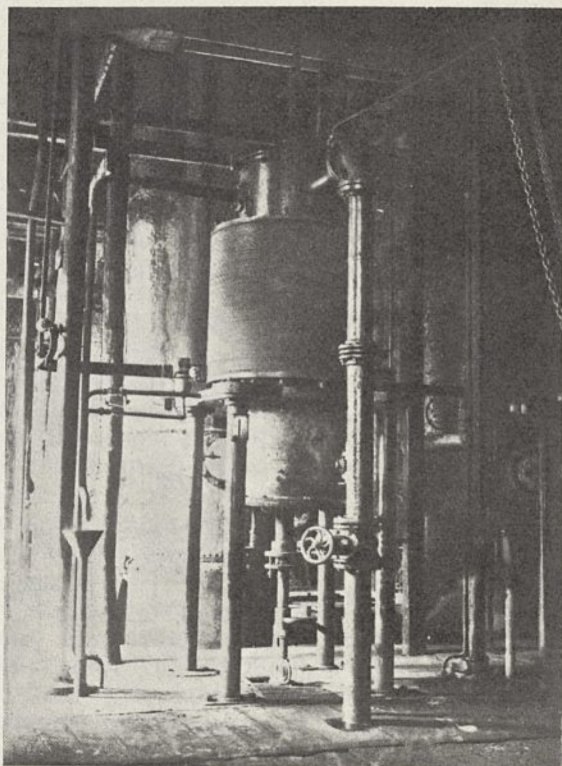
1 — cewka elektromagnesu; *2* — elektroda wewnętrzna; *3* — elektroda zewnętrzna; *4* — grzybek chłodzący gazy wychodzące; *5* — doprowadzenie prądu; *6* i *8* — ściany komory wlotowej; *7* i *12* — izolatory; *9* — przewód doprowadzający gazy; *10* — wentyl; *11* — wyłożenie komory wylotowej.

4. Piec według zastrzeżenia 1 polegający na tem, że elektroda wewnętrzna jest osadzona odśrodkowo względem otaczającego ją pierścienia, aby przy małej średnicy elektrody wewnętrznej osiągnąć dostatecznie wielki przekrój dla przepływu gazów".

Cały szereg pieców elektrycznych do utleniania azotu systemu Pana Prezydenta zainstalowano w Szwajcarji. Ponadto w fabryce „Azot" w Jaworznie zbudowano dwie baterje pieców z których jedna przeznaczona została do produkcji *NO*, druga zaś do syntezy *HCN*.

Piece elektryczne w Jaworznie stanowią ostateczną formę jednofazowego pieca systemu Pana Prezydenta.

Rycina 21 przedstawia przekrój pionowy takiego pieca a rycina 22 fragment baterji 12 piecowej dla produkcji *NO*.



Rycina 22.

Piec elektryczny do *NO* systemu Pana Prezydenta w fabryce „Azot" w Jaworznie.

Główną część pieca[18]) stanowią dwie koncentryczne, chłodzone wodą elektrody miedziane *2* i *3*. Jedna z nich wykonana jest jako cylinder o średnicy 600 *mm* nakryty płytą (t. zw. nożem), w której znajduje się otwór o średnicy 150 *mm*. Druga elektroda w kształcie stożka ściętego umieszczona jest w otworze poprzedniej, tak, by utworzona szczelina wynosiła 1—2 *mm*. Naprzeciw środkowej elektrody umieszczono grzybek chłodzący *4*, zadaniem którego jest szybkie oziębienie gazów, wychodzących z płomienia elektrycznego. Powietrze wtłaczane w szczelinę utworzoną między elektrodami porywa z sobą łuk elektryczny powstały na małej przestrzeni pomiędzy płytą a stożkiem, wydłużając go w ten sposób do rozmiarów równych mniej więcej

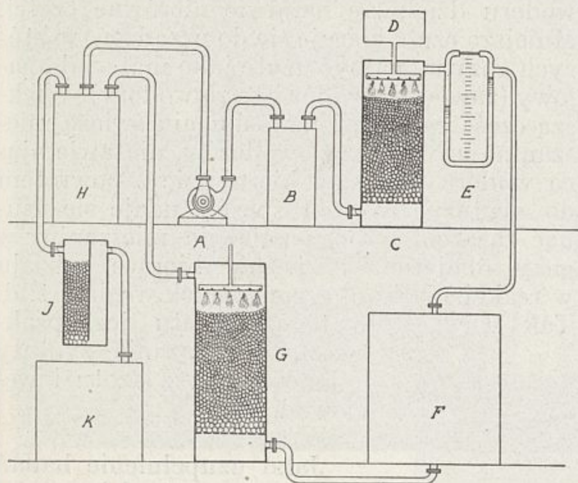
[18]) Przemysł Chem. **6**, 157, (1922).

odległości stożka od zewnętrznego walca. Dzięki stosowaniu chłodzącego grzybka gazy szybko oziębiają się do około 1000° i w tej temperaturze opuszczają piec.

Cyjanki.

Jeszcze na początku Swoich prac nad utlenianiem azotu wykonał Pan Prezydent szereg prób nad otrzymywaniem cyjanowodoru w piecu elektrycznym.

Jako materjału wyjściowego użył w pierwszych próbach mieszaninę gazów: CO, N_2 i H_2. Rycina 23 przedstawia schemat urządzenia stosowanego do tego celu. Piec elektryczny zużywał około 1/2 — 1 KW.



Rycina 23.
A — kompresor; B — zbiornik 40 *l*; C — wieża do osuszania gazów; D — zbiornik, zawierający H_2SO_4; E — anemometr; F — piec elektryczny syst. Pana Prezydenta; G — wieża do absorbcji *HCN*; H — zbiornik; I — płóczka z alkalicznym roztworem pirogalolu; K — zbiornik z mieszaniną gazów: N_2, CO i H_2.

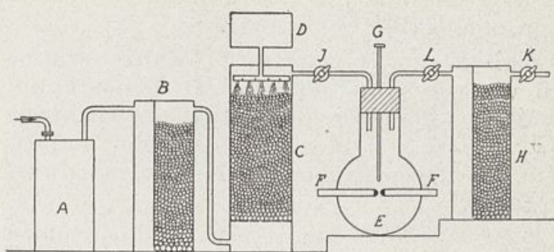
Uzyskane wyniki z tych pierwszych prób dawały jednak zbyt małe stężenie *HCN* w gazach (0,34%), by można je było zastosować korzystnie na skalę techniczną. Pozatem zostało stwierdzone, że szkodliwe bardzo dla przebiegu pożądanej reakcji są bodaj ślady tlenu lub też związków tlenu, nawet tak trwałych, jak np. woda.

Opierając się na danych doświadczalnych Berthelot'a przeprowadził Pan Prezydent szereg prób nad mieszaninami gazów o innym składzie. Berthelot w publikacji z 1869 r.[19]), podaje, iż przy wyładowaniu elektrycznem w atmosferze mieszaniny acetylenu i azotu tworzy się cyjanowodór przy jednoczesnem wydzielaniu się sadzy na elektrodach. Aby tego ostatniego uniknąć, stosował Berthelot rozcieńczenie użytej mieszaniny nadmiarem wodoru.

Pan Prezydent, przystępując do prób nad tą nową mieszaniną, postawił Sobie za zadanie ustalenie przy jakiem najmniejszem stężeniu wodoru ustaje wydzielanie się sadzy na elektrodach oraz oznaczenie optimum wydajności uzyskiwanego *HCN* w zależności od składu mieszaniny użytych gazów.

Rycina 24 przedstawia schemat zastosowanej aparatury. Zbiornik A napełniano mieszaniną trzech gazów: C_2H_2, N_2 i H_2, o znanym procentowym składzie.

Po wypompowaniu powietrza z B, C i D napełniano je mieszaniną gazów z A, poczem znów wypompowywano ich zawartość. Tę czynność powtarzano trzykrotnie, poczem po napełnieniu całego urządzenia gazem z A za-



Rycina 24.
A — zbiornik 40 *l* z mieszaniną gazów: C_2H_2, N_2 i H_2; B — płóczka z alkalicznym roztworem pirogalolu; C — wieża do osuszania gazów; D—zbiornik, zawierający H_2SO_4; E — kolba o pojemności 4,7 *l* zawierająca elektrody; FF— elektrody aluminjowe z końcami platynowemi; G—bagietka szklana do usuwania węgla z elektrod; H – wieża do absorbcji *HCN*; J, K i L — kurki przelotowe.

palano piec E. Po upływie paru godzin (2—4) przerywano prąd i analizowano gaz z E, przepuszczając go przez wieżę H. Po przeprowadzeniu całego szeregu prób wykazał Pan Prezydent, iż metoda obrana przez Berthelot'a nie jest korzystna, gdyż najlepsze rezultaty uzyskuje się nie przy nadmiarze wodoru, ale azotu. Najbardziej odpowiednią mieszaniną gazów okazała się następująca: 8% acetylenu, 20% wodoru i 72% azotu, przy której uzyskiwano 6,7% *HCN* w gazie po reakcji. Moc użytego w tej serji doświadczeń pieca elektrycznego wynosiła około 60 wattów (0,03 A i 2000 V).

Ze względu na to, że w czasie prowadzenia doświadczenia wydzielały się zawsze jeszcze niewielkie ilości sadzy, nie oczyszczano dokładnie gazu od tlenu w przypuszczeniu, że ten tworzy z wydzielającą się sadzą *CO*, który na przebieg reakcji żadnego wpływu niema. Tak więc w gazach znajdowało się zazwyczaj około 1% tlenu.

Z kolei przeprowadzono te doświadczenia na większą skalę. Użyta aparatura była identyczna z przedstawioną na rycinie 23. Okazało się, że przy użyciu 1 KW-owego pieca najlepsze rezultaty uzyskuje się przy dużem obciążeniu płomienia elektrycznego. Dodatnio

[19]) Ann. 60, (1869).

również wpływa na wydajność duża szybkość gazów. Zmniejszenie procentowej zawartości C_2H_2 w mieszaninie jest niekorzystne. W optymalnych warunkach uzyskuje się 52,9 *g* *HCN* z 1 KWG. Przy stałym ruchu zawartość *HCN* w gazach wynosiła maksymalnie 2,2%.

W jednym ze Swych patentów Pan Prezydent ujmuje w następujący sposób całokształt procesu otrzymywania cyjanowodoru w piecu elektrycznym[20]):

„Reakcję syntezy cyjanowodoru należy prowadzić przez ogrzanie do wysokiej temperatury mieszaniny azotu i węglowodorów.

Aby w czasie reakcji nie następował rozkład węglowodorów z wydzielaniem sadzy należy użyć nadmiaru azotu (a nie wodoru, jak to proponował Berthelot).

Wobec tego, że w czasie prowadzenia procesu obok reakcji syntezy *HCN* następuje również rozkład węglowodorów na węglowodory uboższe w wodór i wolny wodór, należy się liczyć z jego wzbogacaniem w mieszaninie gazów.

Dla usuwania nadmiaru wodoru może służyć jeden z następujących sposobów:

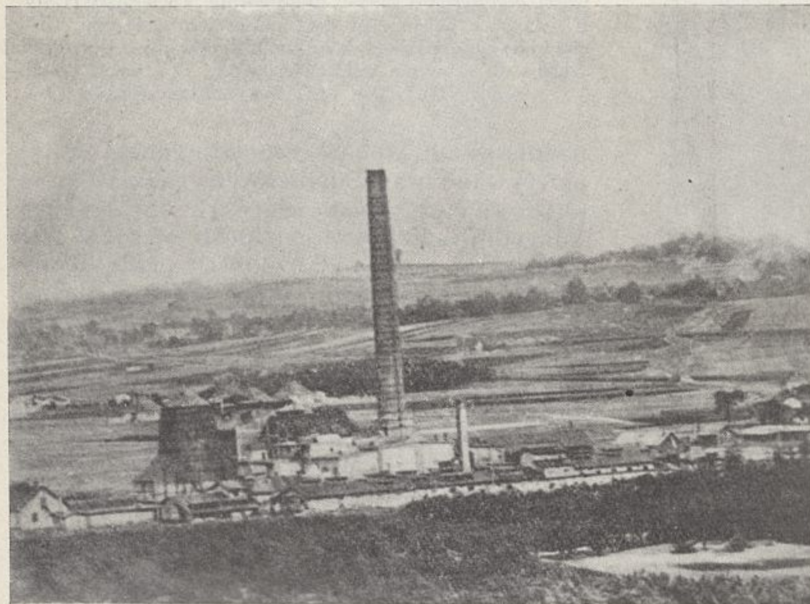
1. Oddzielenie wodoru z mieszaniny gazów przez dyfuzję. Wodór jako gaz o najmniejszej gęstości będzie szybko oddzielał się od pozostałej reszty.

2. Katalityczne utlenianie wodoru. Przy użyciu powietrza jako środka utleniającego wprowadza się zarazem pewne ilości azotu.

3. Spalanie mieszaniny gazów przy niedostatecznej ilości tlenu (najpierw spala się wodór), przyczem, o ile jako środek utleniający stosuje się powietrze, uzyskuje się również i tu pożądane wzbogacenie mieszaniny gazów w azot.

4. Oddzielenie wodoru przez redukcję tlenków. Przy odpowiednich warunkach można uzyskać, by w reakcji redukcji brał udział jedynie wodór.

Sposób prowadzenia procesu można rozwiązać przez utworzenie t. zw. koła cyjanowego. Gazy składające się początkowo z azotu i węglowodorów, ogrzewa się do temperatury potrzebnej dla syntezy *HCN*, poczem po oziębieniu i oddzieleniu utworzonego cyjanowodoru dzieli się na dwie nierówne części. Mniejszą część kieruje się do urządzeń, w których gazy mogą być użyte jako materjał opałowy (zawierają wodór i węglowodory). Większą część gazów po uzupełnieniu świeżą mieszaniną azotu i węglowodorów, niezawierającą wodoru wolnego, kieruje się z powrotem do syntezy. W ten sposób udaje się usunąć zarazem wzbogacanie się mieszaniny w gazy obojętne, t. j. nie biorące udziału w reakcji, jak np. argon, tlenek węgla i t. d. Tak więc istotą tego patentu jest praktyczne rozwiązanie syntezy cyjanowodoru z azotu i węglowodorów".



Rycina 25.
Fabryka „Azot" w Jaworznie. Widok ogólny

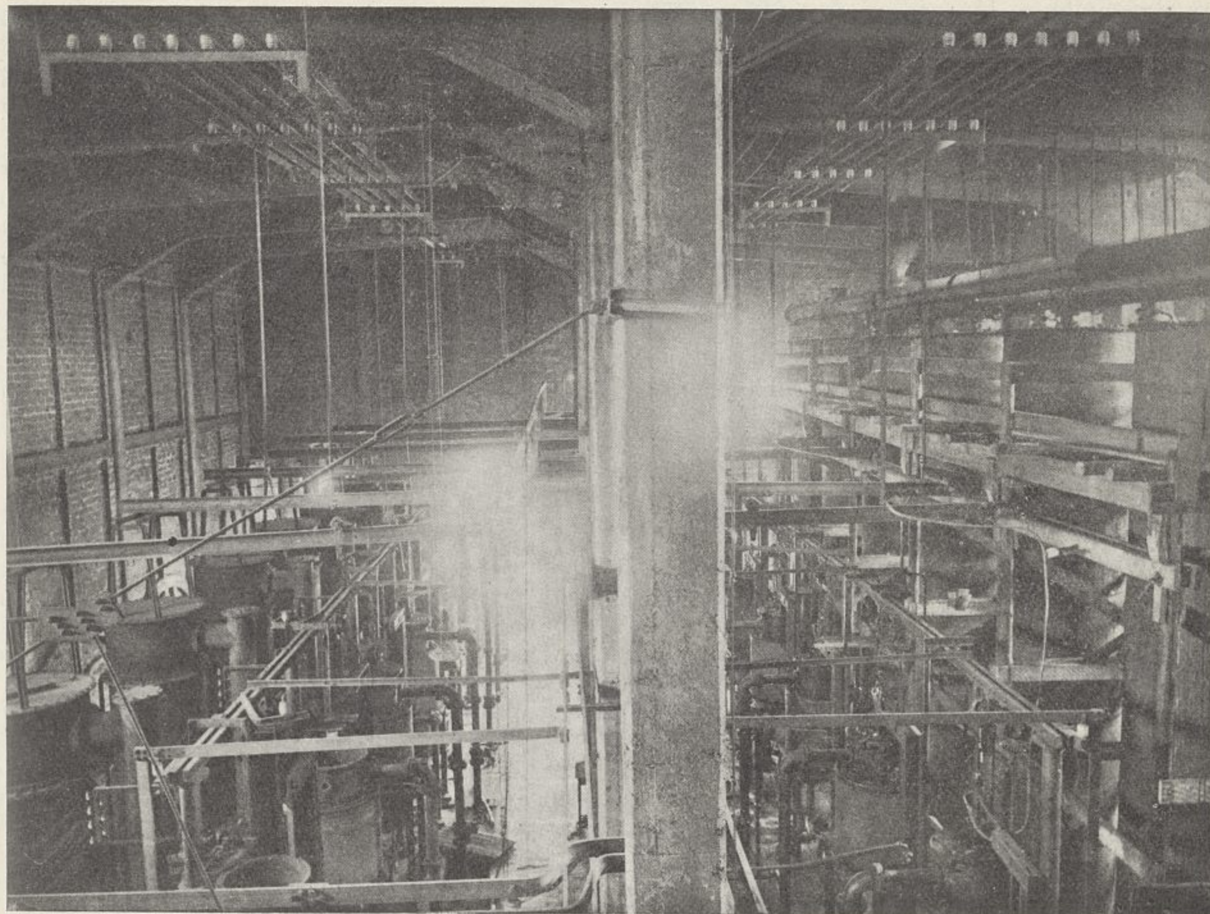
Jako uzupełnienie badań nad syntezą cyjanków, należy tu jeszcze wymienić prace nad zmydlaniem *KCN* w roztworze wodnym. Już kilka doświadczeń wykazało, że daje się to stosunkowo łatwo przeprowadzić.

Przy ogrzaniu *KCN* w roztworze wodnym w zamkniętych naczyniach o temperaturze 150°—170° już po upływie 3 *godz* uzyskuje się prawie 100% wydajności. Z jednego mola *KCN* uzyskuje się jeden mol NH_3. Dodatek *KOH* okazał się zupełnie niepotrzebny. Przy ogrzewaniu wodnego roztworu *KCN* w 100° w ciągu 1 i 1/3 *godz* wydajność zmydlenia wyniosła tylko 25,4%.

Te wszystkie pomysły i uzyskane rezultaty były jeszcze realizowane w Szwajcarji.

Praca nad syntezą związków cyjanowych, jakkolwiek więcej skomplikowana, aniżeli przy utlenianiu azotu, dała rezultaty realne stosunkowo bardzo szybko. Całe urządzenie elektrotechniczne opracowane z wielkim nakładem wysiłku i cierpliwości przy pracach

---
[20]) Pat. węg. 52534.



Rycina 26.
Fabryka „Azot" w Jaworznie. Piece do syntezy *NO* (na lewo) i *HCN* (na prawo) zbudowane według systemu Pana Prezydenta.

nad utlenianiem azotu dało się tu prawie bez zmian zastosować.

Na podstawie doświadczeń fryburskich zbudował Pan Prezydent próbną fabryczkę na 75 KW w Neuhausen.

Wyniki prowadzone na skalę półtechniczną były zupełnie zadowalające. Na realizację tego problemu na skalę fabryczną trzeba było jednak czekać. Stało się to dopiero w wolnej Polsce. Placówką przemysłową, która urzeczywistniła plany Pana Prezydenta i w tej dziedzinie, była fabryka „Azot" w Jaworznie (ryciny 25 i 26).

Absorbcja gazów o małej koncentracji.

Pozytywne rozwiązanie sprawy otrzymywania tlenków azotu w łuku elektrycznym nie było jeszcze równoznaczne z rozwiązaniem zagadnienia produkcji kwasu azotowego. Dalszy etap stanowiło opracowanie urządzeń absorbcyjnych do pochłaniania NO_2. Prowadząc pracę na doświadczalnych piecach elektrycznych, a więc na jednostkach stosunkowo małych, nie napotykało się na duże trudności z zaabsorbowaniem względnie niewielkich ilości gazu, bo wynoszących około kilkaset litrów na godzinę. Dopiero przy przejściu ze skali laboratoryjnej na instalację półtechniczną, a później z kolei na przemysłową, trudności piętrzyły się i mnożyły. I w tej dziedzinie Pan Prezydent na podstawie Swoich obserwacyj i przeprowadzonych długotrwałych doświadczeń, podaje najzupełniej oryginalne w pomyśle i klasyczne w metodyce rozwiązanie. Opracowane przez Niego koncepcje wież absorbcyjnych, opatentowano we wszystkich cywilizowanych krajach. Znalazły one w przyszłości ogromne zastosowanie i to nietylko w dziedzinie produkcji kwasu azotowego. Wiele tego rodzaju instalacyj pracuje obecnie w Polsce, wykazując cały szereg poważnych zalet, w porównaniu z innemi do tego samego celu służącemi urządzeniami.

Teoretyczne podstawy konstrukcji wież absorbcyjnych systemu Pana Prezydenta dają się ująć w następującą formę[21]): Instalacja

[21]) Metan 1, 61, 77 i 85, (1917).

dla absorbcji powinna umożliwić jaknajdokładniejsze zetknięcie się gazu z cieczą pochłaniającą. Najodpowiedniejszem do tego urządzeniem są kolumny wypełnione drobnym materjałem, odpornym na chemiczne działanie mas reagujących. Gaz przechodzący przez kolumnę powinien natrafiać, na swej drodze, na powierzchnię materjału wypełniającego, całkowicie zwilżoną cieczą absorbującą, odpowiednio często odświeżaną. W dotychczasowych urządzeniach pochłaniających główną wadę stanowiły sposoby zraszania powierzchni materjału wypełniającego, polegające na tem, że spływająca, nawet najstaranniej rozdzielona na cały przekrój wieży, ciecz, miała tendencję do tworzenia jakby strumyków. Strumyki te zraszają i odnawiają stosunkowo niewielką część powierzchni materjału wypełniającego. Z tych oto względów duża część wypełnienia wieży absorbcyjnej czynnego udziału w pochłanianiu gazów nie bierze, gdyż ciecz absorbująca, która się w danem miejscu wieży znajduje, stanowi już roztwór nasycony.

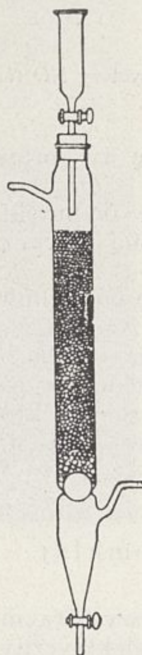
Dlatego też powierzchnie absorbujące, a zatem i pojemności wież dawniej używanych, są często znacznie większych rozmiarów, niżby tego wymagały warunki, przy których zraszanie cieczą odbywałoby się bez wymienionej niedokładności. Dla gazów rozcieńczonych, jakiemi są otrzymywane z pieca elektrycznego tlenki azotu, sprawa ta jest szczególnie ważna.

Aby zredukować rozmiary urządzenia absorbcyjnego, należy stosować materjał wypełniający o możliwie dużej powierzchni czynnej, przypadającej na jednostkę objętości wieży. Dalsze rozważania stawiają jednak granicę rozdrobnienia użytego ziarna, względnie grubości warstwy wypełniającej. Zmniejszające się rozdrobnienie materjału wypełniającego pociąga za sobą zmniejszenie przekroju przejścia pomiędzy poszczególnemi ziarnami, a więc prowadzi do zmniejszenia sumarycznego jakby kanału przepływu gazów. W rezultacie zwiększa się szybkość przechodzących gazów ponad dozwoloną normę. O ile gazy przepływają obok powierzchni zwilżonej cieczą z szybkością zbyt dużą, mają one tendencję do porywania cieczy w postaci maleńkich pęcherzyków. Zawarty w pęcherzyku gaz styka się tylko z otaczającą go błonką cieczy i w ten sposób może przejść przez cały układ absorbcyjny, nie zetknąwszy się więcej z powierzchnią czynną materjału wypełniającego wieżę. Przez zredukowanie szybkości gazu przepływającego zmniejsza się zarazem jego ilość w jednostce czasu; do zaabsorbowania tej zmniejszonej ilości gazu objętość wypełnienia musi być odpowiednio zredukowana, o ile ma być całkowicie wykorzystana. Bardzo precyzyjne doświadczenia Pana Prezydenta wykazały, że przy użyciu ziarenek od 0,1 do 0,8 cm^3 powierzchnia czynna 1 m^3 materjału wynosi około 600 m^2. Dla cieczy kwaśnych bardzo odpowiednim materjałem wypełnienia jest drobnoziarnisty kwarcyt.

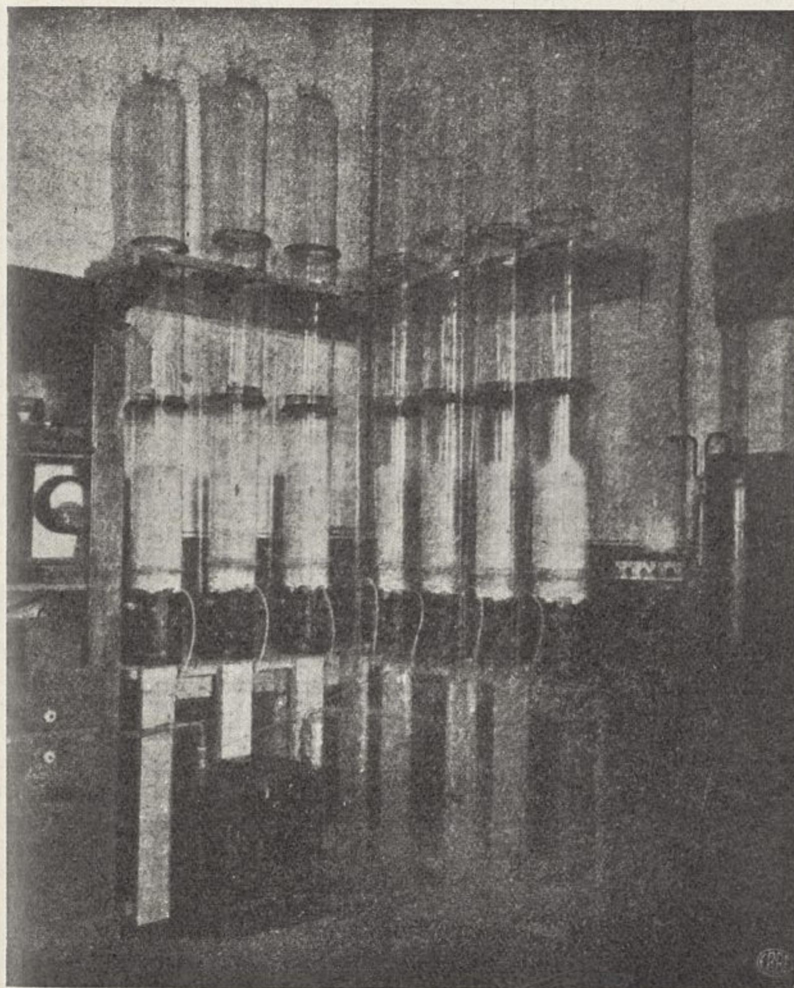
Przy wadze poszczególnego ziarnka kwarcytu od 0,3 do 0,5 *g* wysokość warstwy winna wynosić około 30 *cm*. Wysokość ta jest zupełnie wystarczająca, o ile oczywiście zraszanie czynnych powierzchni absorbcyjnych odbywa się całkowicie i dostatecznie często w stosunku do stężenia gazu absorbowanego. Przy użyciu większej ponad 30 *cm* warstwy materjału wypełniającego nie zdoła się jej całkowicie wyzyskać, biorąc jednocześnie pod uwagę to mianowicie, że nie przekroczymy dozwolonej szybkości przepływu gazów.

Ostatnim wreszcie czynnikiem, który należało uwzględnić w konstrukcji wież, już na skalę przemysłową, była kwestja odpowiedniego wykorzystania wysokości budynku, t. zn. użycia wysokich wież, przy jednoczesnem stosowaniu warstwy pochłaniającej, o grubości nieprzekraczającej 30 *cm*.

Właściwym prototypem wież absorbcyjnych Pana Prezydenta jest skromny aparacik laboratoryjny, używany jeszcze w czasie pierwszych doświadczeń nad wytwarzaniem tlenku azotu w płomieniu wyładowania elektrycznego. Rycina 27 przedstawia konstrukcję tego urządzenia. Główną częścią tego aparatu jest rura szklana średnicy 50 *mm*, wypełniona w pewnej swej części perełkami szklanemi. Rura posiada dwa boczne odgałęzienia na różnej wysokości, służące do przepływu gazu. Od góry rura zamknięta jest korkiem gumowym, przez który przeprowadzono rurkę rozdzielacza. Przekrój otworu w kurku rozdzielacza jest dostatecznie duży, aby można było w dość szybki sposób wylewać absorbcyjną ciecz z rozdzielacza do rury. Tworząca się w ten sposób ciągła warstwa płynu spływającego wzdłuż rury zatapia jakby na pewien czas kolejno części jej wypełnienia. Przy każdym takim przepływie cieczy czynna powierzchnia pochłaniającego perełkowego wypełnienia wieżyczki była doskonale obmywana z zaabsorbowanego gazu i mogła być w tych warunkach stale utrzymywana w całości w stanie czynnym, jeśli chodzi o jej zdolności pochłaniania. Powyżej dolnej rurki bocznej znajdują się na rurze trzy wklęśnięcia, na których opiera się


Rycina 27.

duża kulka szklana, utrzymująca na sobie wypełnienie perełkowe rury. Aby drobne perełki nie wysypywały się przez szczelinę utworzoną między rurą a dużą kulką, umieszczono bezpośrednio na niej kilkucentymetrową warstwę kulek o średnicy trochę większej, niż perełki wypełniające wieżyczkę.



Rycina 28.
Urządzenie absorbcyjne wykonane do przeprowadzenia ekspertyzy, na podstawie której została podpisana umowa z towarzystwem „Aluminium-Industrie A. G." Neuhausen.

Na dole aparatu znajduje się kurek do okresowego spuszczania cieczy, która w jakikolwiek sposób powinna być w pewnych odstępach czasu przelewana na górę do rozdzielacza.

Absorbowany gaz przechodzi przez wieżyczkę z góry na dół, a więc współprądowo. W odwrotnym kierunku gazu puszczać nie można, gdyż w tym wypadku, na okres spłókiwania wypełnienia, przepływ gazu byłby zatrzymany, o ile nie zastosowałoby się zwiększonego ciśnienia.

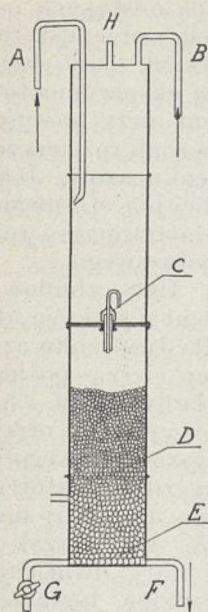
Przy wysokości warstwy perełek wynoszącej 30 *cm* i ilości cieczy zraszającej około 130 — 140 cm^3, wylewanej w odstępach paruminutowych, można było przepuszczać przez aparat z dobrym skutkiem około 400 *l* gazów na godzinę. Najwięcej eksperymentów przeprowadził Pan Prezydent przy zastosowaniu tego aparatu do absorbcji rozcieńczonego 1 — 2%-owego dwutlenku azotu. Jako ciecz absorbcyjną stosowano wówczas jednonormalny roztwór ługu potasowego.

W roku 1908 zbudował Pan Prezydent instalację absorbcyjną dla dwutlenku azotu, w której cieczą pochłaniającą miała być woda. Chodziło w tym wypadku o otrzymywanie kwasu azotowego[22]). Piec elektryczny, z którego szły gazy do absorbcji miał moc 60 KW. Wytwarzał on około 6 m^3 2,5% dwutlenku azotu na godzinę. Instalacja miała wytwarzać czysty kwas azotowy o stężeniu 50%.

Całe urządzenie składało się z 7 wież absorbcyjnych oraz odpowiedniej ilości pompek i innych aparatów pomocniczych do przesyłania cieczy między poszczególnemi częściami aparatury (rycina 28). Każda wieża wykonana była z czterech cylindrów szklanych o średnicy 200 *mm*, zakończonych kołnierzami (rycina 29). Dolną część wieży stanowi naczynie cylindryczne zaopatrzone w trzy otwory. Z dwu dolnych otworów jeden służy do spuszczania kwasu z wieży, drugi zaś połączony jest z pompką powietrzną, która przepycha kwas na górę wieży. Trzeci otwór służący do wypływu gazu z wieży; znajduje się on w górnej części naczynia na takiej wysokości, aby poziom cieczy był zawsze niżej od niego. Drugą część wieży stanowi cylinder szklany szczelnie przylegający do poprzedniego. W obu tych częściach wieży znajduje się wypełnienie absorbcyjne, składające się z trzech warstw. Pierwszą od góry, grubości 45 *cm*, stanowią perełki z ciętych rurek szklanych, drugą, kilkucentymetrową — drobne izolatory porcelanowe, trzecią zaś, znajdującą się na samym spodzie,

---

22) Instalacja ta wykonana została dla przeprowadzenia ekspertyzy, na podstawie której miała zostać podpisana umowa z „Aluminium Industrie Aktien Gesellschaft, Neuhausen" w sprawie budowy fabryki do produkcji HNO_3.

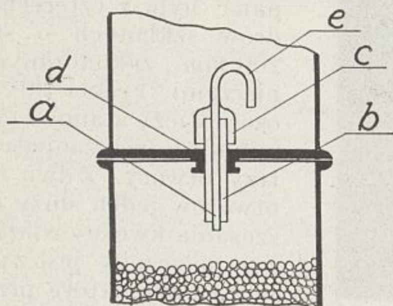


tworzą puste kule kamionkowe z otworami. Średnica tych kul wynosi 50 *mm*.

W dnie trzeciej części wieży znajduje się urządzenie, które automatycznie zrasza wy-

Rycina 29.
A — rurka do nalewania cieczy absorbującej;
B — wlot gazów;
C — urządzenie lewarowe do automatycznego zraszania wieży;
D — wypełnienie drobnoziarniste (cięte rurki szklane);
E — kule kamionkowe;
F — wylew cieczy absorbującej (do pompki powietrznej);
G — kran do opróżniania wieży;
H — otwór zapasowy.

pełnienie perełkowe, znajdujące się poniżej, zatapiając je jakby nieprzerwanym słupem cieczy. Całe to urządzenie działa w sposób następujący: pompka powietrzna przetłacza ciecz absorbującą z dna wieży na górę. Ciecz, spływając po ściankach, zbiera się na dnie trzeciej części. Gdy zwierciadło wody podniesie się do górnego brzegu rurki *b* (rycina 30)



Rycina 30.

następuje szybkie wylanie się cieczy na wypełnienie perełkowe. Rurki *b* i *c* działają łącznie jako lewar. Rurka *a* i jej zagięta część *e* służą do przepływu gazu z trzeciej części wieży do drugiej. Dolny koniec rurki *e* i górny rurki *c* znajdują się na jednakowym poziomie. Odległość *d* utworzona między dolnym poziomem rurki *c* i dnem trzeciej części wieży wynosi 10 *mm*.

Część czwarta i ostatnia wieży posiada u góry trzy otwory, z których jeden służy do doprowadzania gazów, drugi do doprowadzania cieczy zraszającej wypełnienie absorbcyjne, trzeci otwór, naogół zamknięty jest szklanym korkiem i służy do wlewania wody (np. przy uruchomianiu instalacji). Ilość cieczy potrzebna do wytworzenia zwartego słupa przy spływie aż do samego dna, koniecznego warunku prawidłowego funkcjonowania wieży, wynosiła dla powyższej instalacji 2,2 *l*. Nadciśnienie powietrza w pompkach tłoczących ciecz na górę wieży wynosiło 0,3 *atm*.

W opisie działania urządzenia absorbcyjnego nie zostało dotychczas wyjaśnione zastosowanie pustej przestrzeni znajdującej się w górnej części wieży. Przestrzeń ta nie stanowi właściwie aparatury absorbcyjnej, lecz ma za zadanie utlenianie NO, przychodzącego z pieca i powstającego z tworzącego się współcześnie z kwasem azotowym kwasu azotawego. Dwutlenek azotu NO_2, powstały po utlenieniu NO z pieca, daje z wodą HNO_3 i HNO_2. Ten ostatni rozkłada się, wydzielając znów NO, który dopiero po utlenieniu w górnej części następnej wieży może być z kolei zaabsorbowany. I z tego też względu potrzebna jest do pochłaniania NO_2 stosunkowo tak duża ilość wież absorbcyjnych. Dla innych gazów, nie ulegających skomplikowanym wtórnym reakcjom jak NO_2, ilość wież możnaby było znacznie zmniejszyć.

Jak wykazały przeprowadzone systematyczne doświadczenia, opisana instalacja spełniała swe funkcje doskonale. Absorbcja szła zupełnie dokładnie. Gazy opuszczające ostatnią wieżę, praktycznie biorąc, były pozbawione tlenków azotu. Pierwsza wieża dawała 50%-owy HNO_3 o czystości znacznie wyższej, niż ówczesne normy handlowe tego wymagały. Wobec tak doskonałych rezultatów ekspertyzy została podpisana umowa w sierpniu 1908 r. z „Aluminium Industrie Aktien-Gesellschaft Neuhausen", na mocy której Pan Prezydent miał zaprojektować i zbudować fabrykę kwasu azotowego, pracującą na zasadzie Jego patentów.

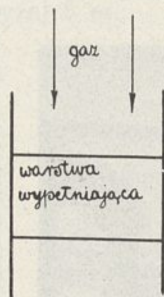
Początkowo fabryka ta miała przerabiać około 2500 m^3 rozcieńczonych tlenków azotu na godzinę. Przystępując jednak do budowy Pan Prezydent został jednocześnie poinformowany, iż „Aluminium-Industrie" zamierza tę fabrykę, w razie pozytywnych rezultatów, powiększyć wkrótce kilkakrotnie.

Aby przejść z pracy w skali laboratoryjnej, jaką była pierwsza instalacja absorbcyjna zbudowana z cylindrów szklanych, na skalę przemysłową, postanowił Pan Prezydent uprzednio zbudować instalację o charakterze półtechnicznym.

W poprzedniej instalacji ułożenie drobnoziarnistej warstwy pochłaniającej było poziome; rozumieć to należy w ten sposób, że kierunek przechodzenia gazów prostopadły do niej był pionowy (rycina 31).

Gdybyśmy zatem zechcieli powiększyć zdolność absorbcyjną, na tej samej zasadzie opartej, zbudowanej instalacji, należało się jedynie liczyć z powiększeniem powierzchni

przekroju poszczególnej wieży. Tego rodzaju rozwiązanie sprawy nie mogło jednak zadowolić Pana Prezydenta, gdyż w tym wypadku należałoby wybudować stosunkowo bardzo dużą ilość małych wieżyczek, pracujących równolegle, co tak ze względu na koszty budowy, jak i na niewykorzystanie wysokości budynku, mieszczącego instalację, byłoby wielce nieracjonalne. Największe wymiary wież kamionkowych, które wówczas można było nabyć na rynku, posiadały średnicę 150 *cm*. Przy takich rozmiarach należałoby wybudować dla przeróbki 2500 m^3 gazów/*godz* 10 bateryj po 7 wież czyli instalację składającą się z 70 wieżyczek.



Rycina 31.

Z tych oto względów postanowił Pan Prezydent przy budowie instalacji na skalę półtechniczną, która miała być zmniejszoną kopją mającej powstać w Chippis fabryki HNO_3, zmienić zasadę wzajemnego kierunku przechodzenia cieczy i gazów w aparaturze absorbcyjnej.

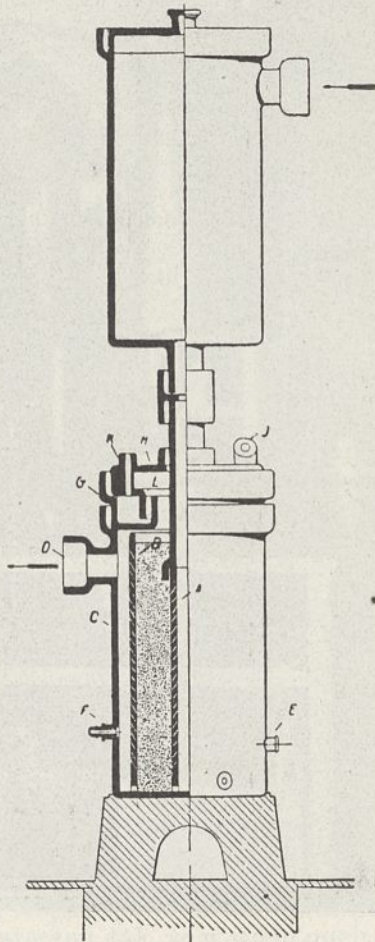
W poprzedniej instalacji gazy i ciecz absorbcyjna w poszczególnej wieży pracowały na zasadzie współprądu (↓↓), w tem zaś urządzeniu postanowił Pan Prezydent dla ominięcia wyżej podanych trudności nadać im tak zwany kierunek prądów krzyżujących się (✢). Opierając się na tem, w zbudowanej instalacji poszczególna wieża posiada drobnoziarnistą warstwę absorbcyjną, wykształconą w postaci pionowej ściany, która jest spłókiwana w pewnych odstępach czasu nieprzerwaną warstwą cieczy, jak i w poprzednim wypadku, t. zn. w kierunku zgóry na dół, gazy zaś przechodzą poprzez warstwę wypełniającą w kierunku poziomym, a zatem pod kątem prostym do kierunku spływającej cieczy absorbcyjnej. Potrzebny wymiar 30 *cm* warstwy absorbcyjnej liczony jest w kierunku poziomym, a mianowicie, jako grubość pionowej ściany, wykonanej z materjału wypełniającego.

Wydłużając w kierunku pionowym ścianę absorbcyjną, można było nieledwie dowolnie zwiększać zdolność przeróbczą aparatu. W ten sposób zostały ominięte trudności związane z kosztami budowy i należytem wykorzystaniem wysokości budynku, mieszczącego instalację absorbcyjną.

Każda wieża składała się z dwu zasadniczych części: górnej i dolnej; górna część stanowiła pusty zbiornik, mający za zadanie utlenianie NO do NO_2, dolna zaś była właściwym aparatem absorbcyjnym.

Rycina 32 przedstawia nam przekrój i widok wieży, stanowiącej jednostkę składową instalacji absorbcyjnej, składającej się z siedmiu takich aparatów. Instalacja ta miała obsłużyć 100-konny piec elektryczny, wytwarzający około 100 m^3 rozcieńczonych tlenków azotu na godzinę[23]).

A i B stanowią dwie koncentrycznie umieszczone rury kamionkowe, pomiędzy któremi znajduje się drobnoziarniste wypełnienie kwarcytowe. Waga użytych ziaren kwarcytowych wynosi około 0,3 *g* — 0,4 *g*. Obie


Rycina 32.

A — dziurkowana rura wewnętrzna; B — dziurkowana rura zewnętrzna; C — naczynie; D — otwór wylotowy dla gazów; E — otwór do wypływu cieczy absorbcyjnej; F — wlew cieczy absorbcyjnej; H — pokrywa zbiornika G; I — wlew cieczy do zbiornika G; K — otwór dla sprężonego powietrza. Strzałki oznaczają kierunek przepływu gazów.

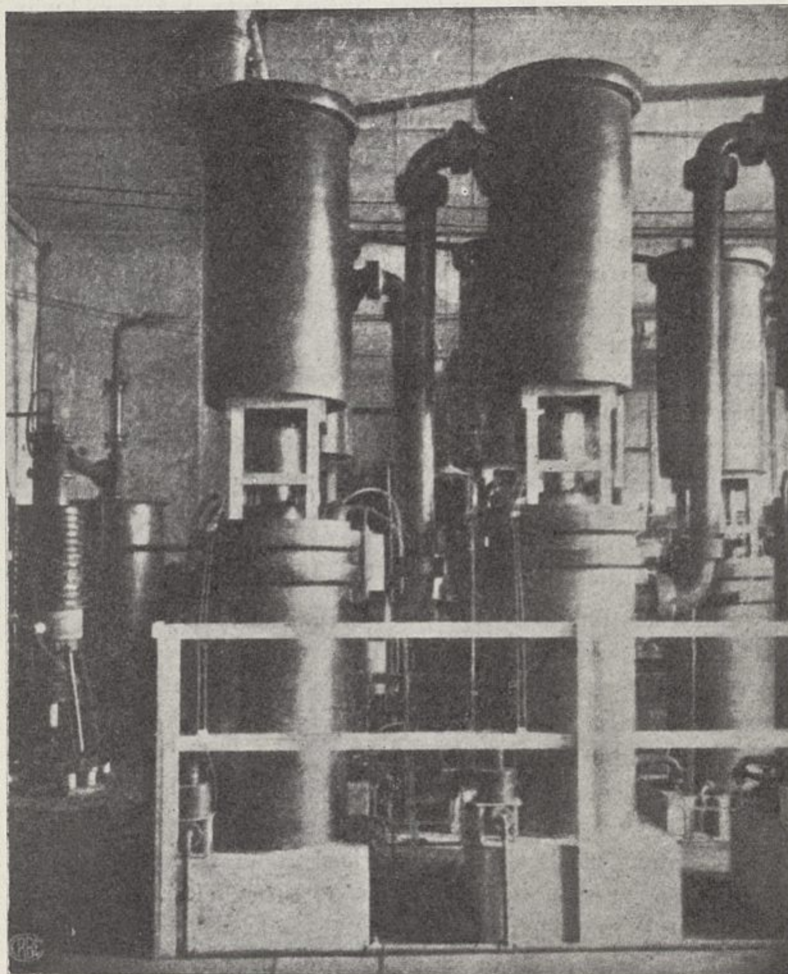
rury A i B posiadają skośne otworki o średnicy 1 *cm* gęsto rozsiane po całej ich powierzchni[24]). Otwór D w naczyniu zewnętrznem C służy do odprowadzania gazów do następnej wieży.

---

[23]) Powyższa instalacja zbudowana została w laboratorjum uniwersytetu we Fryburgu.

[24]) Doświadczenia wykazały, że warstwa cieczy nawet kilkudziesięciu centymetrów grubości nie wypływa przez liczne skośne otworki w czasie przejścia zgóry nadół. Należy to sobie tłómaczyć tem, że dla cieczy będącej w ruchu prawa ciśnienia hydrostatycznego nie mają zastosowania.

Praca poszczególnej wieży absorbcyjnej przebiega w sposób następujący: rozcieńczony gaz do absorbcji wchodzi do górnej części aparatu, skąd po utlenieniu kierowany jest do środkowej rury A. Po przejściu w kierunku poziomym poprzez warstwę materjału absorbcyjnego wychodzi do przestrzeni utworzonej



Rycina 33.
Instalacja absorbcyjna zbudowana dla modelowej 100-konnej fabryczki HNO_3.

między rurami B i naczyniem C i wkońcu opuszcza aparat przez D.

W pierścieniowym zbiorniku G, do którego doprowadza się ciecz zraszająca, znajdują się u góry w uszczelniającej pokrywie H dwa otwory: I, przez który wpływa ciecz do zbiornika oraz K, doprowadzający sprężone powietrze potrzebne do perjodycznego szybkiego wylania zawartości na drobnoziarnistą warstwę absorbcyjną. Zraszanie cieczą odbywa się przez szczelinę L. Ciecz absorbcyjna przepływa z jednej wieży do drugiej poprzez E i F.

Grubość warstwy drobnoziarnistego wypełnienia użyta w tej instalacji wynosiła tylko 15 *cm*, a to z tego względu, by średnica wieży była możliwie mała. Odpowiednio do tego była zmniejszona do połowy szybkość przepływu gazów absorbowanych. Średnice rur A, B i C wynoszą odpowiednio 10 *cm*, 44 *cm* i 60 *cm*. Wysokość czynna warstwy wypełnienia, liczona od poziomu cieczy na dole przy otworze E do najwyżej położonych skośnych otworów, równa się około 60 *cm*. Ilość cieczy wylewana jednorazowo dla opłókania materjału wypełniającego, proporcjonalna do wielkości przekroju poziomego, wynosiła około 10 *l*.

Rycina 33 przedstawia całość tego urządzenia. Po lewej stronie w głębi widać piec elektryczny.

Po opanowaniu drobnych usterek które wynikły ze zbyt słabego działania pompek tłoczących ciecz absorbcyjną, instalacja funkcjonowała przez cały czas wyśmienicie. Charakterystyczną cechą jej była całkowita niemal automatyzacja. Po uruchomieniu, dozorujący nie miał właściwie nic do roboty. Potrzebne surowce do fabrykacji HNO_3, t. j. powietrze i woda mogły być dostarczane stale bez żadnych przeszkód.

Koncentracja otrzymywanego kwasu wynosiła około 40—50% i zależała od wzajemnego stosunku ilości dopływającej wody do stężenia tlenków azotu w absorbowanych gazach. Wyższą koncentrację ponad 50%, a dochodzącą do 60% można było uzyskać przez osuszanie powietrza, wprowadzanego do pieca elektrycznego.

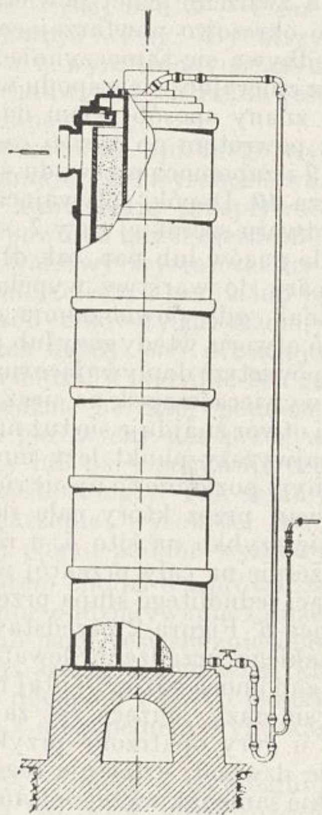
Ta mała fabryczka kwasu azotowego doskonale spełniła swe zadanie, pomogła bowiem w znacznym stopniu do zbudowania i uruchomienia fabryki w Chippis.

Całe urządzenie absorbcyjne w Chippis składało się z 8-iu wież połączonych w szereg[25]). W tym wypadku część wieży przeznaczona do utleniania *NO* nie stanowiła całości z częścią absorbcyjną, lecz była wykonana osobno. Zasada działania urządzenia absorbcyjnego była ta sama, co w modelowej fabryczce w Fryburgu.

---

[25]) Pierwsza wieża nie działała jako aparat do absorbcji NO_2. Zadaniem jej było wykorzystanie wysokiej temperatury gazów z pieca, dzięki której można było utrzymać koncentrację kwasu na stałym poziomie.

Rycina 34 przedstawia przekrój wieży absorbcyjnej fabryki w Chippis. Ważniejsze wymiary są następujące: średnica zewnętrzna — 144 *cm*, średnica cylindrów wewnętrznych — 110 *cm* i 40 *cm*, grubość ścian zawierających otwory skośne — 50 *mm*. Grubość warstwy wypełnienia drobnoziarnistego — 30 *cm*. Całkowita wysokość wieży — powyżej 6 *m*.



Rycina 34.
Wieża absorbcyjna fabryki HNO_3 w Chippis.
Strzałki oznaczają kierunek przechodzenia gazów.

I ta instalacja początkowo zdradzała pewne niedomagania. Po przeprowadzeniu całego szeregu pomocniczych doświadczeń ustalono, że dla sprawnego funkcjonowania wieży absorbcyjnej musi być zachowany wzajemny stosunek ilości i czasu trwania wylewania cieczy absorbcyjnej, zraszającej okresowo wypełnienie wieży. Ostatecznie ustalił Pan Prezydent, że, aby słup cieczy spływał jako ciągły co jest równoznaczne z dokładnem przemyciem wypełnienia, ilość cieczy musi wynosić około 11% objętości wypełnienia kwarcytowego. Pozatem w ciągu sekundy na 1 dm^2 przekroju poziomego należy wylewać niemniej niż 0,7 *l*. Dla wieży absorbcyjnej w Chippis odpowiednie liczby wynosiły: 415 *l* jako jednorazowa ilość zraszająca, czas opróżnienia zbiornika — 8 *sek*. Pan Prezydent ustalił również znaczenie wielkości ziarna kwarcytu dla prawidłowego funkcjonowania aparatury. Po zbadaniu tych wszystkich zależności i wprowadzeniu odpowiadających im poprawek w instalacji, całość funkcjonowała również sprawnie i automatycznie, jak modelowa fabryczka we Fryburgu. Po krótkim czasie prowadzenia ruchu fabryki w Chippis, wobec dużego zapotrzebowania na wyrabiany bardzo czysty kwas azotowy, Towarzystwo „Aluminium-Industrie", postanowiło ją dziesięciokrotnie powiększyć. Chcąc możliwie tanio nową fabrykę wybudować, należało przedewszystkiem zwrócić uwagę na budowę wież absorbcyjnych, one bowiem stanowiły najkosztowniejszą część aparatury fabrycznej.

Opracowane przez Pana Prezydenta skomasowane jakby urządzenie absorbcyjne działa naogół na tych samych zasadach, co poprzednie, różnica polega jedynie na tem, iż w jednym aparacie mamy połączonych niejako pięć wież razem, co w znacznym stopniu zmniejsza koszty budowy i zajmowane przez wieże miejsce.

Opisy i zastrzeżenia patentowe odnoszące się zarówno do metody w najogólniejszem pojęciu, jak i do aparatury absorbcyjnej, a w szczególności do aparatury ostatnio omówionej Pan Prezydent ujmuje w następującą formę[26]):

„Wzajemne oddziaływanie między gazami lub parami, a ciałami płynnemi przeprowadzano dotychczas w ten sposób, że gazy lub pary wprowadzano do wież, które zawierały dowolny materjał wypełniający zraszany dotyczącą cieczą. Otóż przy powszechnie dotąd stosowanych materjałach wypełniających, powierzchnia, która skutkiem zwilżenia stała się czynna przy wzajemnem oddziaływaniu między gazami lub parami a cieczą, jest bardzo mała, gdyż ciecz spływa wzdłuż pewnych dróg i część z przeznaczonej dla siebie powierzchni pozostawia zupełnie niezwilżoną. Z drugiej strony odświeżanie płynu na wielkiej części powierzchni zwilżanej bywa niedostateczne, tak, że w wielu miejscach, np. wskutek zbyt wielkiego stężenia, ciecz przestaje już być czynna.

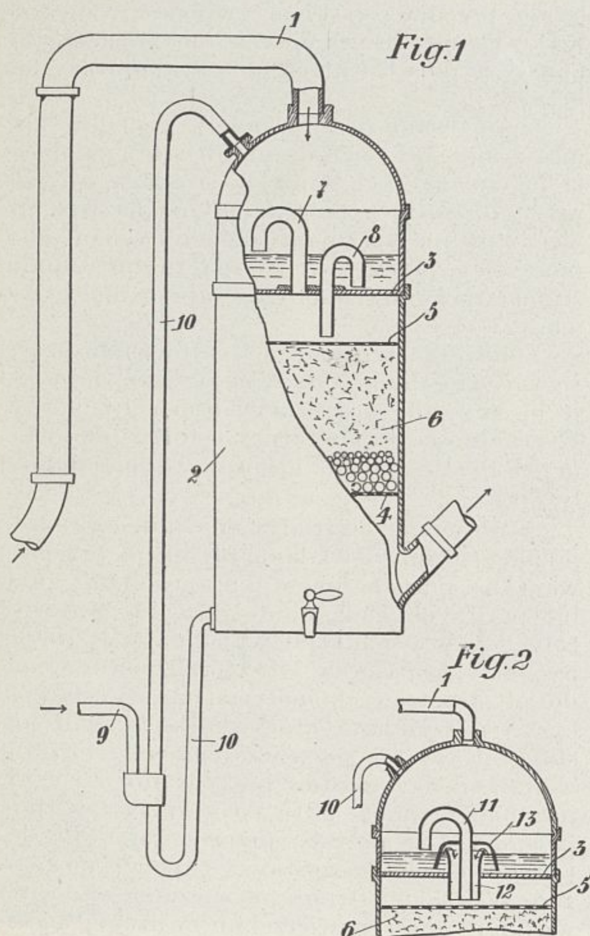
Celem przedłożonego nowego aparatu jest zatem znaczne zmniejszenie rozmiarów, a co za tem idzie i kosztów wykonania urządzenia. Osiąga się to w ten sposób, że gazy lub pary wprowadza się do wież, które, dla utworzenia możliwie dużej powierzchni zetknięcia dla cieczy i dla gazów lub par przy możliwie małej objętości wieży, oraz dla umożliwienia całkowicie odbywającego się wzajemnego oddziaływania i spłókiwania, są utworzone z warstwy bardzo drobnego materjału, przez który w perjodycznych odstępach prowadzi się niski słup cieczy zajmujący całkowity przekrój wie-

[26]) Pat. polski 6372, „Metoda i aparat do wprowadzenia ciał płynnych we wzajemne oddziaływanie z gazami lub parami".

ży, a tem samem i przekrój wypełnienia, a który opuszczając się ku dołowi przemywa dokładnie wszystkie części wypełnienia.

Załączony rysunek przedstawia nowy aparat potrzebny do przeprowadzenia tej metody w kilku rodzajach wykonania, a mianowicie:

na fig. 1 (rycina 35) pierwszy sposób wykonania w częściowym przekroju,



Rycina 35.

na fig. 2, (rycina 35) pewien jego szczegół,

na fig. 3 — 5, (ryciny 36, 37 i 38) trzy dalsze rodzaje wykonania aparatu.

Gazy lub pary wprowadza się przez przewód rurowy *1* do wieży *2*. Ta dzieli się zapomocą płyty *3* i rusztu *4* na trzy części. W części środkowej znajduje się włożona na ruszcie *4* i podziurawiona w kształcie sita płyta *5* przykryta, warstwą wypełniającą *6* wysokości około 30 *cm*, utworzoną z ciał bardzo małych rozmiarów, najodpowiedniej wydrążonych wewnątrz, jak np. z małych rurek kilkumilimetrowej średnicy i długości, sporządzonych z porcelany, glinki lub podobnego materjału. Część wieży zawierająca wypełnienie łączy się z górną jej częścią zapomocą dwóch rurek 7 i *8* wygiętych w kształcie litery U i wpuszczonych w płytę *3*. W przeciwieństwie do stosowanego dotychczas systemu zraszania ciągłego, doprowadzanie cieczy na warstwę wypełniającą odbywa się perjodycznie, a mianowicie w ten sposób, że słup cieczy niedużej grubości, zajmujący cały przekrój warstwy wypełniającej przesuwa się w wieży ku dołowi, przez co powoduje za każdym razem zupełne przemycie i zwilżenie całej powierzchni zetknięcia. To okresowo powtarzające się przemywanie odbywa się samoczynnie dzięki temu, że ciecz zbierającą się u spodu wieży przenosi się w znany sposób celem dalszej koncentracji z powrotem do górnej części wieży przez rurę *9* i zapomocą przewodu ścieśnionego powietrza *10*. Dopóki spływająca ciecz nie dosięgnie otworu szerokiej rury *7*, służącej za przewód dla gazów lub par, tak długo płyną gazy lub pary do warstwy wypełniającej. Z chwilą jednak, gdy powierzchnia cieczy dosięgnie tego otworu, wtedy gazy lub pary wzgl. ścieśnione powietrze dopływające rurami *1* i *10*, zaczynają wywierać nacisk na ciecz i teraz rura *8*, której otwór znajduje się tuż nad płytą *3*, a której najwyższy punkt leży mniej więcej na tym samym poziomie co ujście rury *7*, działa jako lewar, przez który cała ilość cieczy przelewa się szybko na sito *5*, a rozdzielona tu równocześnie na cały przekrój wieży spływa w postaci jednolitego słupa przez warstwę wypełniającą *6*. Figura 2 przedstawia pewną odmianę takiego urządzenia lewarowego poruszanego zapomocą gazów. Tutaj rurą *11* doprowadza się gazy, służąca zaś za lewar rura *12* jest u góry opatrzona przykrywką *13* w kształcie dzwonu; działanie tego urządzenia jest takie same jak wyżej opisanego. Ciecz, gdy dosięgnie ujścia rury *11*, wylewa się w kierunku strzałek przez pokrywkę *13* i rurę *12* na warstwę wypełniającą. Perjodyczne przemywanie można urządzić też w inny sposób np. przez zastosowanie zbiornika, który przechyla się od czasu do czasu i wylewa swą zawartość do górnej części wieży.

Urządzenia spłókujące mogą również mieścić się poza wieżą, a tylko zapomocą rurowego przewodu być z nią połączone.

Jak to wyżej wykazano, gazy lub pary prowadzi się przez wieżę, odmiennie niż w dotąd stosowanych systemach, w kierunku tym samym, co ciecz. Dzieje się tak dlatego, by unikać niepożądanych zmian w ciśnieniu prądu gazów lub par, który przy każdorazowem przemywaniu wypełnienia ulega przerwaniu.

Poniżej podano kilka dat eksperymentalnych, które ilustrują sprawność nowego aparatu w tej formie wykonania dla wypadku zastosowania go jako wieży absorbcyjnej. Używając jako wypełnienia rurek o 5 *mm* średnicy zewnętrznej a 3 *mm* wewnętrznej i 5 *mm* długich, otrzymuje się na m^3 około 1000 m^2 powierzchni czynnej.

Na każdy cm^2 przekroju wieży przy 30 *cm* wysokości warstwy wypełniającej mogą ulec całkowitemu pochłonięciu w przeciągu godziny wszystkie przeznaczone do absorbcji składniki zawarte w 20 *l* mieszaniny gazów, bez względu na ich rozcieńczenie, nawet wtedy, gdy nie należą do łatwo absorbujących.

Dla opisanego sposobu przemywania wystarcza nie więcej nad 3 — 4 cm^3 cieczy na *1* cm^2 przekroju wieży. By utrzymać przepływ gazów w wymienionych warunkach dostateczną nadwyżką ciśnienia jest mniejsza od 1 *cm* słupa wody.

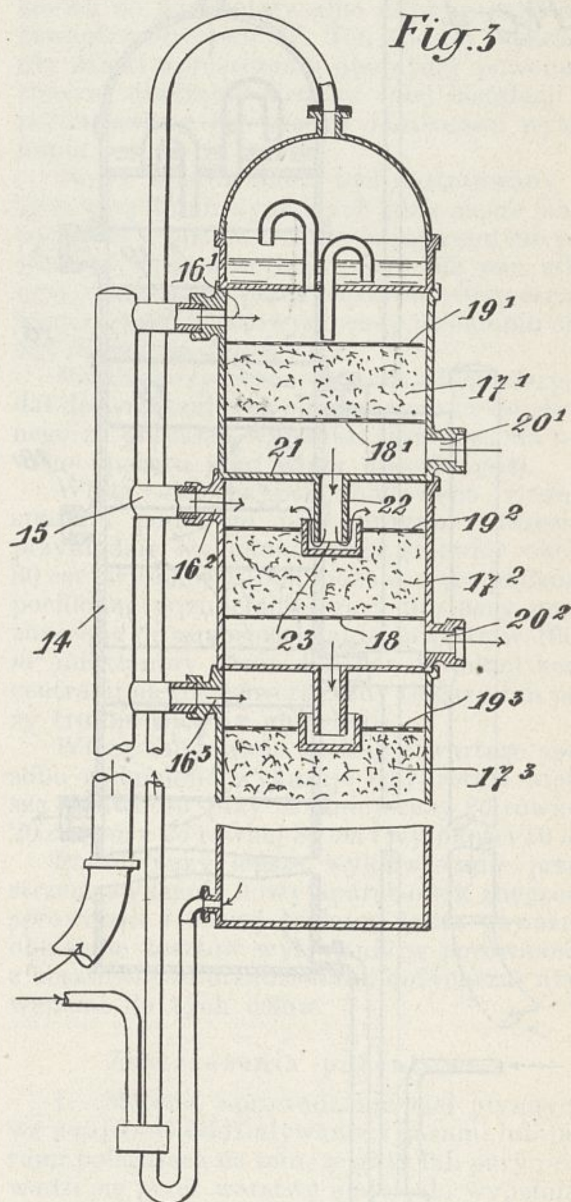
Przy stosowaniu opisanego wyżej materjału wypełniającego wysokość warstwy wypełnienia, którą mają przepływać gazy lub pary, nie powinna przekraczać 30 *cm*. Taka wysokość warstwy wystarcza, by wzajemne oddziaływanie cieczy i gazów lub par przebiegało w sposób całkowity, przyczem, jak wspomniano, przez każdy cm^2 przekroju warstwy może przechodzić w godzinie 20 *l* gazu lub pary. Nie można bardziej podnosić chyżości przepływu gazów czy par przez wieżę, gdyż wtedy gazy lub pary porywają części wypełnienia w postaci mgły. Tak samo jest bezcelowe zwiększanie wysokości warstwy wypełniającej ponad podane wymiary.

Gdy zatem chodzi o wprowadzenie cieczy we wzajemne oddziaływanie z dużemi ilościami gazu lub pary, jest się zniewolonym ustawić za sobą szereg takich wież, których wysokość nie dochodzi 1 *m*. To jednak jest równoznaczne z niezupełnem wyzyskaniem przestrzeni.

Tę wadę usunięto w wykonaniu przedstawionem na fig. 3 i 4, gdzie rozdzielone gazy lub pary prowadzi się równolegle przez poprzerywaną poziomemi komorami warstwę wypełniającą, której pojedyńcze części mają taką wysokość, aby wzajemne oddziaływanie gazów lub par i cieczy mogło przebiegać w nich całkowicie i które kolejno są spłókiwane zwartym słupem cieczy opuszczającym się od góry wieży ku jej dołowi.

Z rury 14, fig. 3 (rycina 36), przez odgałęzienie *15* i otworami 16^1, 16^2, 16^3 ..... dopływają gazy lub pary równolegle do wieży ponad poszczególne, komorami od siebie oddzielone, części wypełnienia 17^1, 17^2, 17^3, ... Te ostatnie spoczywają na rusztach 18^1, 18^2, 18^3, ... i są przykryte sitowatemi płytami 19^1, 19^2, 19^3, ... Liczba tych części równa się liczbie otworów *16*. Spłókiwanie i przemywanie wszystkich części wypełnienia odbywa się perjodycznie tak, jak przy pierwszym przykładzie sposobu wykonania aparatu, albo zapomocą autentycznego urządzenia lewarowego poruszanego gazami lub parami, albo też przez przechylanie zbiornika o odpowiedniej objętości, który swą zawartość wylewa w najwyższej części wieży.

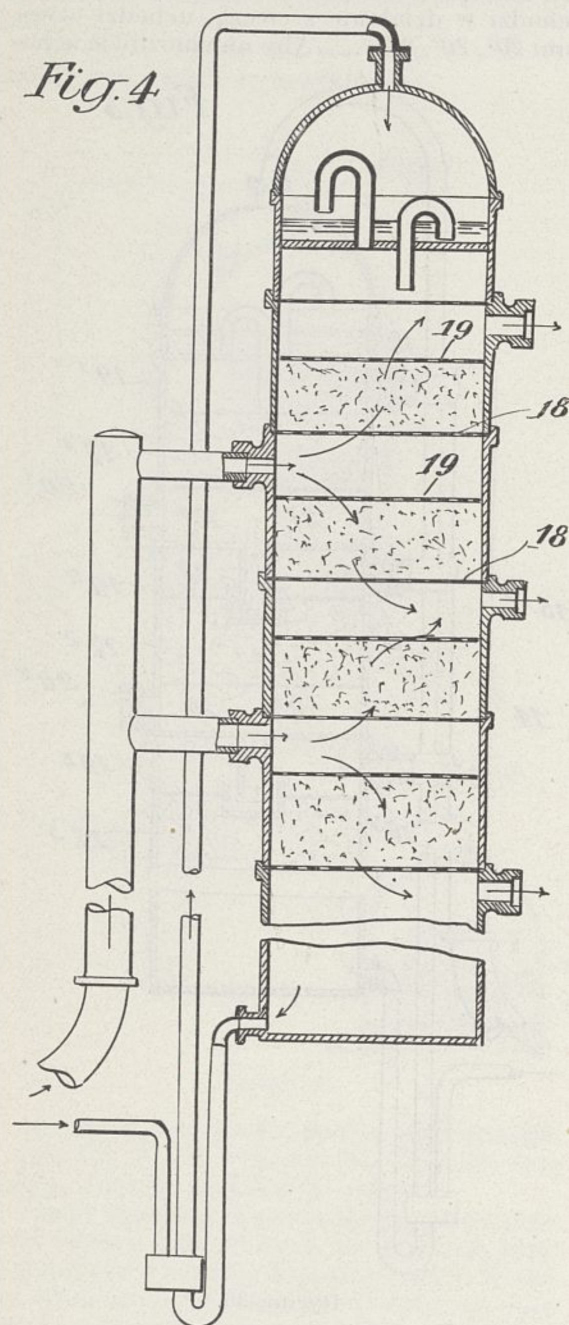
Gazy lub pary przedostają się przez sita 19^1, 19^2, 19^3, ... do odpowiednich części wypełnienia, a reszta gazów lub par, pozostała ewentualnie po przereagowaniu z cieczą, jak np. przy przerabianiu takich mieszanin gazów lub par, których jeden tylko składnik wchodzi w działanie z cieczą, uchodzi otworami 20^1, 20^2, 20^3, ... Aby uniemożliwić ucho-



Rycina 36.

dzenie tym gazom lub parom, które nie weszły jeszcze w oddziaływanie wzajemne z cieczą, lub aby przeszkodzić mieszaniu się dopływających gazów lub par z gazami lub parami wylotowemi, umieszcza się między otworami 16^2 i 20^1 wzgl. 16^3 i 20^2 i t. d. płyty *21*, w których środku jest umocowana rura odpływowa *22*, sięgająca prawie do dna wkładki w kształcie kubka o pełnych ścianach *23*, wpusz-

czonej w każdą płytę sitową *19*. Gdy ciecz przejdzie przez warstwę wypełnienia *17*[1], przedostaje się rurą odpływową *22* do wkładki *23*, poczem stąd odpływa dalej w kierunku wskazanym przez strzałki na płytę sitową



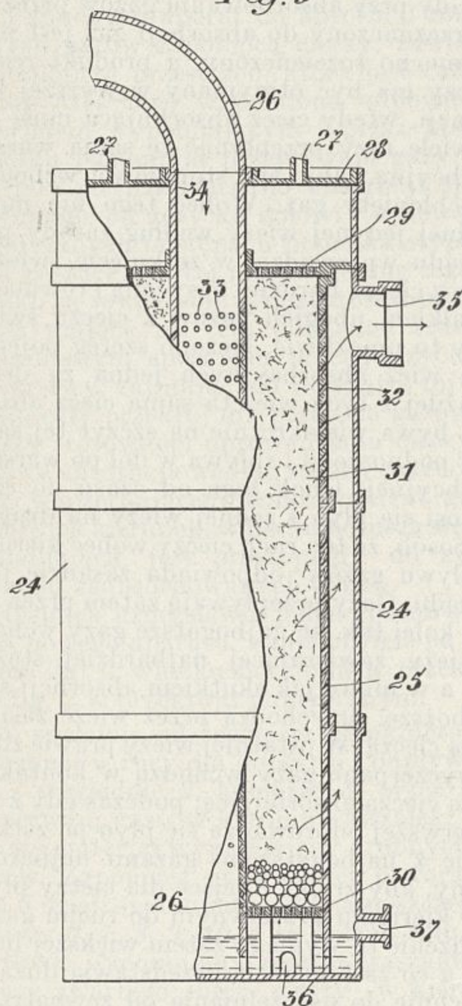
Rycina 37.

19[2]. Wkładka *23* jest przytem stale napełniona, a znajdująca się w niej ciecz zamyka zupełnie przestrzeń położoną między płytą *21* a sitową płytą *19*[2] od przestrzeni zawartej między płytą *21* a rusztem *18*[1] tak, że gazy lub pary ani nie mogą ujść z wieży nie przeszedłszy wprzód przez warstwę wypełnienia, ani nie mogą się mieszać z gazami lub parami wylotowemi.

W odmianie aparatu przedstawionej na fig. 4 (rycina 37), występuje również podzielone przerwami wypełnienie, którego części mieszczą się między sitami *19* a rusztami *18*, podczas gdy gazy lub pary doprowadza się równoległemi rurami zasilającemi, umieszczonemi w bocznej ścianie wieży. Takież rury rozmieszczone po drugiej stronie wieży służą do odprowadzania wylotowych gazów lub par. Natomiast przestrzeń między dwoma sąsiedniemi częściami wypełnienia, a tem samem i objętość całej wieży jest tu znacznie zmniejszona wskutek odrzucenia opatrzonych rurami wylotowemi płyt *21* z fig. 3 (rycina 36). Rury doprowadzające są tak umieszczone, że gazy i pary wchodzą do wieży pomiędzy dwie części warstwy wypełniającej i mogą przeciągać równocześnie przez obie. I przy tem wykonaniu wykluczone jest mieszanie się gazów wchodzących do wieży z wylotowemi gazami lub parami, gdyż wzajemne oddziaływanie cieczy i gazów lub par zachodzące w warstwie wypełniającej przebiega w sposób całkowity. Reszta urządzenia jest przy tem wykonaniu taka sama jak w poprzedniem.

W odmiennem wykonaniu przedstawionem na fig. 5 (rycina 38) znajduje się we wnętrzu wieży *24* współśrodkowo umieszczona szeroka rura *25* sięgająca aż do dna wieży. W tę rurę *25* wchodzi koncentrycznie druga rura *26* węższa, która sięga również do dna wieży i służy do doprowadzania gazów lub par. Rura *26* przechodzi przez stanowiącą pokrywę wieży płytę *28*, opatrzoną otworami *27* przeznaczonemi do wprowadzania cieczy, a następnie przez płytę *29*, która zamyka rurę *25*. Ta ostatnia posiada u góry nieprzerwane obrzeżenie, oddzielające przestrzeń między ścianą rury *26* a ścianą rury *24* od przestrzeni położonej między płytami *28* i *29*, poniżej zaś jest podziurawiona na kształt sita w kierunku do rury *26*. W dolnej części rury *25* znajduje się ruszt *30*, na nim zaś spoczywa warstwa materjału wypełniającego *31*, która w sposób jednolity wypełnia przestrzeń między rurami *26* i *25*, a której usuwaniu się stoi na przeszkodzie warstwa przejściowa utworzona z kul glinianych o stopniowo coraz mniejszej średnicy. W ścianach rur *25* i *26* są przebite drobne kanaliki *32* wzgl. *33* ułożone w szereg a mianowicie w ten sposób, że kanały *32* zbiegają się w kierunku strzałki, zaś kanały *33* są rozbieżne. Urządzenie to ma na celu umożliwić prowadzenie gazów lub par poziomo przez warstwę wypełnienia, po której w kierunku pionowym ścieka ciecz. Gazy dopływają do wieży rurą *26* i dostają się kanałami *33* do warstwy wypełniającej *31*, gdzie wchodzą w oddziaływanie wzajemne z cieczą zwilżającą wypełnienie. Przemywanie war-

stwy wypełniającej odbywa się tak samo. jak w opisanych poprzednio odmianach urządzenia, ciecz mianowicie dostaje się do wypełnienia otworami *27* w płycie *28* oraz przez otworki w płycie *29*. Pozostające ewentualnie reszty gazów lub par przedostają się kanałami *32* do przestrzeni leżącej między rurą *25* i ścianami wieży, a stąd wchodzą przez otwór *35*. Gdyby pomimo zastosowania kanalików *32* i *33* ciecz dostała się do rury *26* albo do przestrzeni między rurą *25* a wieżą *24* — to spłynie po ścianach i wraz z resztą zbierze się w dolnej



Rycina 38.

części wieży. Rury *25* i *26* są opatrzone u dołu wycięciami *36*, więc wzajemnie komunikują się z sobą i z wieżą *24*. W rurze *26* musi być zawsze tyle płynu, by gazy lub pary nie mogły uchodzić przez wycięcia *36* do przestrzeni pomiędzy rurą *25* a wieżą. By przez ułożone na ruszcie kule gliniane, które stawiają mniejszy opór, aniżeli materjał wypełniający, nie mogły przedostawać się gazy lub pary do dolnej części wieży i tędy uchodzić, rozmieszcza się kanaliki na obu rurach *25* i *26* dopiero powyżej rozłożonej na ruszcie warstwy materjału przejściowego, podobnież na rurze *26* rozmieszcza się je dopiero znacz nie niżej płyty *29* celem uniemożliwienia gazom lub parom przejścia do przestrzeni między *28* i *29* położonej. Ciecz zbierającą się u samego dołu wieży można, podobnie jak przy innych odmianach wykonania, doprowadzić znowu na górę wieży albo odprowadzać nazewnątrz otworem *37*. Ten sposób wykonania dzięki uproszczeniu aparatury powoduje znaczne obniżenie kosztów całej instalacji w porównaniu z pierwszemi odmianami wykonania.

Nowy aparat może być zastosowany w tych wszystkich wypadkach gdzie ciecze mają wchodzić w bliskie zetknięcie z gazami lub parami np. przy absorbcji gazów lub par, albo przy suszeniu ich przez zraszanie wieży stężonym kwasem siarkowym, przy utlenianiu cieczy zapomocą gazów i t. d.

Poniżej przytoczono jeszcze kilka dalszych dat doświadczalnych odnoszących się do obranego za przykład wypadku zastosowania nowego aparatu jako wieży absorbcyjnej.

Wieża absorbcyjna zbudowana według sposobu podanego przy drugim i trzecim przykładzie wykonania przy średnicy około 80 *cm* i wysokości 10 *m* może w ciągu godziny pochłonąć w zupełności gazy lub pary przeznaczone do zaabsorbowania zawarte w 1000 m^3 mieszaniny gazów lub par dowolnej koncentracji nawet wówczas, gdy te gazy lub pary trudno ulegają absorbcji.

Wieża zbudowana według czwartego sposobu wykonania wykazuje trzykrotnie większą sprawność przy średnicy rury *26* równej 20 *cm*, rury *25* równej 80 *cm* i wysokości 10 *m*.

Pominąwszy lepsze wykorzystanie przestrzeni wykazuje nowy aparat obok znacznej sprawności i łatwej budowy także poważne obniżenie kosztów wykonania w porównaniu z kosztownemi urządzeniami dotychczas używanemi do tych celów.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Metoda wprowadzania ciał płynnych we wzajemne oddziaływanie z gazami lub parami polegająca na tem, że gazy lub pary prowadzi się przez warstwę materjału wypełniającego utworzonego z ciał drobnych rozmiarów, umieszczona we wnętrzu wieży, którą to warstwę, celem całkowitego zwilżenia i przemycia, polewa się perjodycznie taką ilością cieczy, by ta spływała zwartym słupem ku dołowi, przykrywając przytem przejściowo wszystkie części wypełnienia.

2. Metoda według zastrz. 1, polegająca na tem, że przez umieszczoną w wieży jednolitą lub komorami poprzerywaną warstwę materjału wypełniającego przeprowadza się rozdzielone równolegle gazy lub pary w ten spo-

sób, żeby przechodziły tylko przez taką wysokość wypełnienia, jaka jest konieczną dla całkowitego przebiegu reakcji z cieczą.

3. Aparat do wprowadzania ciał płynnych we wzajemne oddziaływanie z gazami lub parami według zastrz. 1 polegający na tem, że celem osiągnięcia możliwie dużej powierzchni dla wzajemnego oddziaływania gazów i par na ciecze przy możliwie małej objętości aparatu, pomieszcza się w zbiorniku jako wypełnienie ciała bardzo małych rozmiarów, i że zastosowuje się urządzenie, zapomocą którego można wypełnienie perjodycznie polewać cieczą opuszczającą się ku dołowi w warstwie wypełnienia zwartym słupem, spłókującą wszystkie części wypełnienia.

4. Aparat według zastrzeżenia 3, w którym przemywanie wypełnienia wywołuje się perjodycznie w ten sposób, że ciecz zbierająca się u góry aparatu zamyka wkońcu przewód dla gazów lub par dopływających ponad cieczą tak, że ich ciśnienie zaczyna działać na powierzchnię płynu i może uruchomić lewar służący do wprowadzania cieczy na materjał wypełniający.

5. Aparat według zastrz. 3, polegający na tem, że warstwa materjału wypełniającego jest poprzerywana poziomemi komorami, przyczem poszczególne jej części wykazują taką wysokość, że wzajemne oddziaływanie gazów lub par na ciecz może w danej części przebiegać w sposób zupełny, a ułożone ponad sobą części warstwy wypełniającej są kolejno spłókiwane i przemywane tym samym słupem cieczy opuszczającym się od góry ku dołowi, że następnie nad, wzgl. pod każdą częścią wypełnienia znajduje się rura doprowadzająca gazy lub pary, a w komorach między dwiema sąsiedniemi częściami wypełnienia jest przewidziana odgraniczająca płyta mająca uniemożliwić uchodzenie gazów lub par, które nie weszły jeszcze we wzajemne oddziaływanie z cieczą, jakoteż zmieszanie wchodzących do aparatu gazów lub par z resztą gazów lub par pozostałą po przereagowaniu ich z cieczą.

6. Aparat według zastrz. 3 z warstwą materjału wypełniającego podzieloną zapomocą poziomych komór, polegający na tem, że gazy lub pary mają możność przepływać równocześnie przez górną i dolną część wypełnienia.

7. Aparat według zastrz. 3, polegający na zbiorniku wypełnionym nieprzerwaną warstwą materjału wypełniającego, przyczem ściany zbiornika posiadają otwory, oraz na warstwie wypełniającej, przez którą gazy lub pary przepływają poziomo, a która ma taką grubość, by odbywające się w niej wzajemne oddziaływaniem gazów lub par i cieczy mogło przebiegać w sposób zupełny.

8. Aparat według zastrzeżenia 3, 7, polegający na tem, że warstwa wypełniająca mieści się między dwiema współosiowo ustawionemi powierzchniami, przyczem gazy lub pary mogą je przepływać w kierunku promieni.

9. Aparat według zastrz. 3, 7 i 8, polegający na tem, że powierzchnie odgraniczające warstwę wypełniającą posiadają otwory w taki sposób wykształcony, że ciecz przemywająca aparat zwartym słupem od góry ku dołowi nie może przez nie się wylewać, a to w tym celu, aby przez warstwę wypełniającą można przeprowadzić gazy prostopadle do kierunku słupa cieczy."

Oraz w dalszym ciągu[27]):

„Gdy przy absorbowaniu gazów przez ciecze przeznaczony do absorbcji gaz jest przez inne mocno rozcieńczony, a produkt reakcji z cieczy ma być otrzymany w wyższej koncentracji, wtedy ciecz absorbująca musi bardzo wiele razy przepłynąć tę samą warstwę absorbcyjną, aby się stopniowo wzbogacić w pochłonięty gaz. Wobec tego nie można w jednej jedynej wieży według zasady przeciwprądu wprowadzić w zetknięcie świeżych gazów z cieczą bardziej nasyconą i równocześnie całkiem ubogich gazów z cieczą świeżą. Ażeby to umożliwić, łączono szereg pojedyńczych wież absorbcyjnych jedna za drugą. W każdej z tych wież ta sama ciecz absorbcyjna bywa wielokrotnie na szczyt tej samej wieży podnoszona i spływa w dół po warstwie absorbcyjnej. Obok tego od czasu do czasu przenosi się płyn z jednej wieży na drugą w ten sposób, że ten ruch cieczy wobec kierunku przepływu gazów odpowiada zasadzie przeciwprądu. Gazy przepływają zatem przez wieże po kolei tak, że najbogatsze gazy wchodzą do wieży zawierającej najbardziej stężony płyn, a w miarę jak skutkiem absorbcji stają się uboższe, przechodzą przez wieże zasilane świeżą cieczą. W ostatniej wieży prawie zupełnie wyczerpane gazy wchodzą w kontakt ze świeżą cieczą absorbującą, podczas gdy z wieży pierwszej odprowadza się płyn po zetknięciu się z najbogatszemi gazami najbardziej stężony, aby zrobić miejsce dla cieczy płynącej w kierunku przeciwnym do ruchu gazów. Urządzenie to wymaga zatem większej liczby wież, a co za tem idzie przedstawia dużą powierzchnię do uszczelniania od zewnątrz.

Otóż wynalazca stwierdził, że objętość wież absorbcyjnych można bez obniżenia ich sprawności znacznie zredukować przez użycie materjału wypełniającego drobnych rozmiarów, który w tej samej przestrzeni przedstawia dla gazów większą powierzchnię zetknięcia z cieczą pochłaniającą, aniżeli dotychczas stosowany materjał wypełniający złożony z ciał dużych rozmiarów. Na innem miejscu opisał następnie wynalazca metodę,

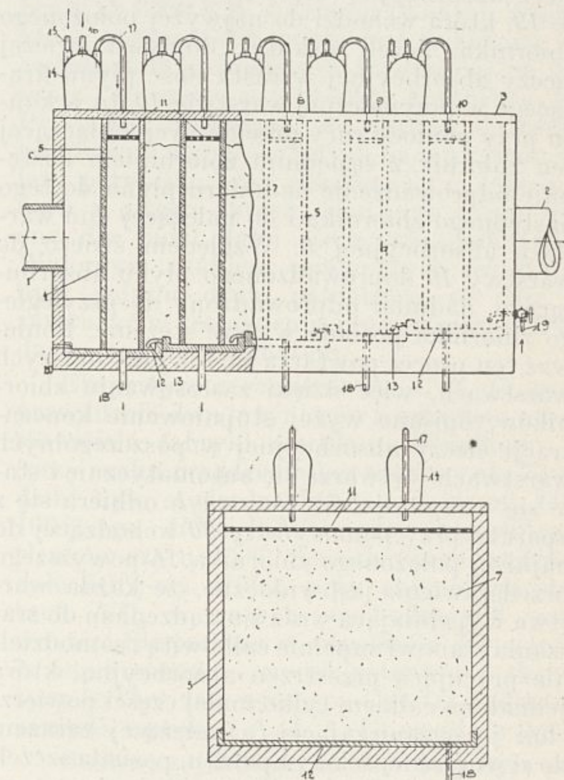
[27]) Pat. polski 6370. „Aparat do absorbowania rozcieńczonych gazów zapomocą cieczy".

służącą do spłókiwania takiego z drobnych ciał złożonego wypełnienia, wedle której wypełnienie polewa się w perjodycznych odstępach taką ilością płynu, że ta zwartym słupem opada przez warstwę materjału wypełniającego i przytem wszystkie jej części przemijająco zatapia. Zastosowanie tej metody nietylko umożliwia całkowite wyzyskanie wchodzących w grę materjałów, lecz zarazem pozwala grubość warstwy wypełnienia w kierunku przejścia gazów zredukować do minimum (15 do 30 *cm*), a to oznacza znowu zmniejszenie objętości wieży absorbcyjnej.

Wynalazca opierając się na tych rozważaniach zbudował aparat do absorbcji rozcieńczonych gazów zapomocą cieczy, zawierający zamkniętą przestrzeń, która jest całkowicie lub częściowo wypełniona odpowiednim materjałem wypełniającym i przez którą w kierunku poziomym przepływają gazy, podczas gdy ciecz służąca do absorbcji spływa prostopadle od góry ku dołowi i wylewana w perjodycznych odstępach przenika wypełnienie w postaci zwartej masy. Według tego wynalazku są w aparacie tym zastosowane urządzenia mające na celu oddzielne zraszanie wspomnianym sposobem pojedyńczych części warstwy, zajmujących wewnątrz tej przestrzeni cały przekrój dla przejścia gazów tak, że przy stosownem oprowadzeniu cieczy jest możliwa absorbcja według zasady przeciwprądu z wyczerpującem traktowaniem gazów, jakkolwiek kierunek, w jakim porusza się ciecz pochłaniająca, jest prostopadły do kierunku ruchu zaabsorbowanych gazów.

Rysunek uzmysławia jeden sposób wykonania nowego aparatu, a mianowicie na fig. 1 (rycina 39) w widoku bocznym w przekroju, a na fig. 2 w przekroju poprzecznym.

W szczelnie od zewnątrz zamkniętej, zaopatrzonej w rury dla dopływu i odpływu gazów *1* względnie *2*, komorze *3*, przez którą przepływają gazy w kierunku strzałek, znajduje się materjał wypełniający drobnych rozmiarów. Zapomocą opatrzonych otworami *4* ścian *5* dzieli się ten materjał na poszczególne warstwy *6*, *7*, *8*, *9*, *10*, a to w tym celu, aby umożliwić wspomniany sposób zraszania zapomocą zwartego słupa cieczy w kierunku prostopadłym do kierunku przepływu gazów. Ściany przechodzą przez całą szerokość komory, zaś otwory *4* są tak liczne, że nigdzie niema istotnej zmiany wielkości przekroju przepływu dla gazów na ich drodze przez aparat. Sciany działowe nie muszą odznaczać się szczególną wytrzymałością, gdyż są obustronnie utrzymywane przez materjał wypełniający. Każdą warstwę absorbcyjną przykrywa płyta sitowata *11*, pod każdą zaś warstwą absorbcyjną znajduje się zbiornik *12*, który służy do chwytania cieczy absorbcyjnej przemywającej daną warstwę. Zbiorniki są umieszczone na stopniach, które patrząc od strony rury doprowadzającej *1* podnoszą się w stronę tylnej ściany komory, a każdy z nich łączy się z sąsiednim zapomocą rur przelewowych *13*. Do dopływu cieczy absorbcyjnej np. wody służą naczynia *14* dla ścieśnionego powietrza, których po dwa lub więcej przypada na każdą warstwę. Do każdego z tych naczyń wchodzi rura doprowadzająca ścieśnione powietrze *15* wzgl. *16*, natomiast rura odpływowa dla cieczy *17* wiedzie do przestrzeni leżącej ponad płytami *11* każdej warstwy. Spłókiwanie odbywa się oddzielnie dla każdej warstwy i to w pewnych odstępach czasu, w ten sposób, że do napełnionych wodą naczyń *14*



Rycina 39.

doprowadza się ścieśnione powietrze, które ich zawartość wypycha raptownie na warstwę wypełniającą. Za każdym razem powstaje przytem w każdej warstwie jednolity słup wody, który opuszczając się od góry ku dołowi zatapia stopniowo wszystkie części warstwy i w ten sposób dokładnie je przemywa. W dnach zbiorników mieszczą się rury *18*, służące do tego, by ciecz zbierającą się w zbiornikach po każdorazowem przepłókaniu warstw absorbcyjnych odprowadzać do nieuwidocznionych na rysunku pomp, zapomocą których można ją zpowrotem wprowadzać do naczyń *14*, a stąd znowu na warstwy absorbcyjne. Ta sama zatem ilość płynu może odbywać kilkakrotny obieg w tej samej warstwie i dzięki

temu w możliwie wysokim stopniu nasycić się gazem przeznaczonym do pochłonięcia.

Przemywanie poszczególnych warstw absorbcyjnych odbywa się, jak już wspomniano, oddzielnie, mianowicie zapomocą cieczy, której stężenie, zaczynając od przedniej warstwy *6*, leżącej najbliżej rury doprowadzającej gazy *1*, zmniejsza się przy przechodzeniu ku warstwom tylnym. Na gazy więc wchodzące do komory przez rurę *1*, działa najpierw najbardziej skoncentrowana ciecz, podczas gdy ubogie gazy, które przechodzą przez ostatnie warstwy wypełniające, stykają się ze świeżą wzgl. silnie rozcieńczoną, a zatem bardzo silnie pochłaniającą cieczą absorbcyjną. Świeżą ciecz absorbcyjną doprowadza się przez rurę *19*, która wchodzi do najwyżej położonego zbiornika. Jeżeli wskutek dopływu świeżej cieczy absorbcyjnej wzrasta ilość płynu krążącego w przynależnej warstwie *10*, to w końcu przy pomocy rury przelewowej *13* łączącej ten zbiornik z sąsiednim zbiornikiem następuje odprowadzenie nadmiaru płynu do tego następnego zbiornika i do należącej doń warstwy absorbcyjnej *9*. Względem świeżo do warstwy *10* doprowadzonego płynu absorbującego, nadmiar odprowadzony do przyległego zbiornika posiada wyższe stężenie. Ponieważ ten proces powtarza się też przy dalszych warstwach, więc dzięki zastosowaniu zbiorników, opisane wyżej stopniowanie koncentracji cieczy absorbcyjnej w poszczególnych warstwach wytwarza się automatycznie i stale się utrzymuje. Stężony płyn odbiera się z aparatu przy pomocy rury *20* wchodzącej do najniżej położonego zbiornika. Z powyższego przedstawienia jest widoczne, że każda warstwa wypełniająca wraz z urządzeniem do zraszania stanowi zupełnie całkowitą i samodzielnie pracującą przestrzeń absorbcyjną, która jednak na całkiem tylko małej części powierzchni ją ograniczającej, a należącej zarazem do zewnętrznej ściany aparatu, posiada szczelne, nieprzepuszczalne dla gazów ściany.

Przestrzeń znajdująca się między dwiema warstwami absorbcyjnemi, wypełniona drobnoziarnistym materjałem, może mieć oczywiście dowolne rozmiary. Przestrzenie te służą przedewszystkiem do osadzania mgieł, które tworzą się w warstwach absorbcyjnych wówczas, gdy przepływające przez nie gazy przekroczą pewną dopuszczalną chyżość. Z drugiej strony przestrzenie te mają na celu utrzymywać sąsiednie warstwy absorbcyjne w takiem od siebie wzajemnem oddaleniu, by ciecz nie mogła przechodzić z jednej warstwy do drugiej.

Opisany aparat stosownie do ilości gazów, które w danych okresach czasu mają ulec absorbcji, może posiadać dowolną ilość warstw absorbcyjnych, które załącza się bez oddzielania ich od siebie zamkniętemi ścianami; na całej rozciągłości aparatu mogą przezeń przepływać gazy, przyczem w żadnym punkcie nie zachodzi istotna zmiana przekroju przepływu dla gazów, z wyjątkiem rur dopływowej i wylotowej. Aparat wymaga zatem, w porównaniu z dotychczas używanemi urządzeniami absorbcyjnemi, znacznie mniejszej przestrzeni dla przerobienia tych samych ilości gazów. Ponieważ wreszcie jednostki absorbcyjne są pomieszczone w tej samej przestrzeni, więc także te części urządzenia, które muszą być szczelnie od zewnątrz odgraniczone, są zredukowane do minimum, co naturalnie wpływa na poważne zmniejszenie kosztów budowy.

Zastrzeżenie patentowe:

Aparat do absorbowania rozcieńczonych gazów zapomocą cieczy, składający się z zamkniętej przestrzeni, w całości lub częściowo odpowiednim materjałem wypełniającym wypełnionej, przez którą przepływają gazy w kierunku poziomym, podczas gdy służąca do absorbcji ciecz spływa prostopadle od góry ku dołowi, polegający na tem, że stosuje się w nim urządzenia takie, jak np. kilka po sobie ustawionych warstw drobnoziarnistego materjału wypełniającego, które rozciągają się na cały przez gazy przepływany poprzeczny przekrój komory, a które są utrzymywane i odgraniczone ściankami działowemi, zaopatrzonemi w liczne otwory, by można sposobem wyżej opisanym zraszać oddzielnie poszczególne części warstwy tak, by przez stosowne prowadzenie cieczy możliwa była absorbcja na zasadzie przeciwprądu z wyczerpującem traktowaniem gazów, pomimo, że kierunek przepływu cieczy pochłaniającej jest prostopadły do kierunku ruchu absorbowanych gazów".

Przemysłowe wykorzystanie pomysłów Pana Prezydenta odnośnie do elektrochemicznej produkcji HNO_3 nastąpiło stosunkowo szybko.

Na podstawie notatek i korespondencji w związku z budową fabryki „Azot"[28]) możnaby w następujący sposób odtworzyć historję realizacji prac Pana Prezydenta dotyczących problemu azotowego:

Pierwsze eksperymenty nad tem zagadnieniem miały miejsce we Fryburgu w 1900 roku, a więc w czasie, gdy inne prace w tej dziedzinie nie zostały jeszcze opublikowane. Na podstawie laboratoryjnych prób, które dawały już podstawę do traktowania tego przedmiotu serjo — zostało stworzone Towarzystwo „Société de l'Acide Nitrique à Fribourg" w listopadzie 1901 r. Celem Towarzystwa było finansowanie budowy 1-szej próbnej fabryki na 25 KW w zupełnie technicznem wykonaniu we Fryburgu.

[28]) W Jaworznie w 1915 r.

W roku 1903 projektowana fabryka próbna została zbudowana, a później przeniesiona do Vevey i powiększona do 75 KW. Ta ostatnia została wykończona na jesieni tegoż roku. Przedmiotem patentów fabryczki było jedynie jej urządzenie elektrotechniczne[29]). Dla absorbcji używano instalacji dawnego systemu.

Prawie jednocześnie z ukończeniem próbnej (75 KW) fabryki i przeprowadzeniem ekspertyzy technicznej, zostały opublikowane w części rezultaty pracy Birkelanda i Eydego, które wydały się Panu Prezydentowi o wiele lepsze od Jego własnych, tak pod względem wydajności, jak i kosztów urządzenia.

Wobec zupełnie wyraźnego przedstawienia sprawy Towarzystwu przez Pana Prezydenta, że system Jego nie wytrzymuje konkurencji w porównaniu z metodą Birkelanda i Eydego, „Société de l'Acide Nitrique à Fribourg" postanowiło ograniczyć się do finansowania prac nad kondensatorami. Niezrażony tem pierwszem niepowodzeniem poświęca Pan Prezydent wolne chwile w dalszym ciągu pracy nad kwasem azotowym.

Te nowe wysiłki — po całym szeregu prób doprowadziły do opracowania pieca elektrycznego z rotującym płomieniem, którego główna zasada pozostała i obecnie. Jeden z modeli takiego pieca, czyniący zadość stawianym wymaganiom, został puszczony w ruch w początku roku 1905 (Piec I, patent austryjacki Nr. 38935). Z tym 27 KW piecem odbyła się ekspertyza we Fryburgu w lecie roku 1906 pod kierownictwem technicznem Sir William'a Crooksa. Uzyskano wydajność ok. 60 *g* HNO_3/KWG, przyczem koncentracja NO w gazach bardzo mało przewyższała 1%, t. j. była taka, jak i w systemie Birkelanda.

Sprawozdanie z tych prac łącznie z ekspertyzą Sir Williama Crooksa było opublikowane w rok później w paru pismach fachowych (m. i. Elektrotech. Z. **28**, (1907), 1003, 1032 i 1055). Dalsza praca nad ulepszaniem tego systemu wzięła szybkie tempo; rezultatem jej były patenty na Piec II (*patent austryjacki Nr. 34021*), Piec III (*patent austryjacki Nr. 64945*) i Piec IV (*patent austryjacki Nr.Nr. 65945 i 65946*). Piec III stracił wkrótce swe znaczenie[30]).

W okresie tym Pan Prezydent zajmował się również opracowaniem zupełnie nowego systemu absorbcji.

Naskutek publikacji Pana Prezydenta w Elektrotech. Z. zgłosiła się do „Société de l'Acide Nitrique à Fribourg" z końcem roku 1907 firma „Aluminium Industrie A. G.", czego wynikiem był układ między obydwoma Towarzystwami, dotyczący kupna patentów na Szwajcarję i Austrję; w stosunku do innych krajów oba Towarzystwa miały występować jako współwłaściciele. Kontrakt ten był zawarty po przeprowadzeniu ekspertyzy technicznej i patentowej na jesieni 1908 roku. Zobowiązywał on Pana Prezydenta do bezzwłocznego zajęcia się budową dużej fabryki na 2000 KW w Chippis (Kanton Wallis), która jednocześnie miała być pokazową dla ewentualnie późniejszych tranzakcyj na inne kraje. Na mocy powyższego kontraktu Pan Prezydent zobowiązał się również do niepublikowania wyników Swych badań i temu należy przypisać brak wiadomości o Jego pracach z owego okresu, skutkiem czego były one dla ludzi dalej stojących niedostępne. Widomym znakiem osiągniętych rezultatów były jedynie druki patentowe, co daje się zauważyć w zestawieniu prac ówczesnych badaczy nad tym tematem.

Ekspertyzę z ramienia A. I. A. G. przeprowadzało dwu inżynierów z udziałem przedstawiciela fabryki Oerlikon. Wynikiem jej (przy ruchu urządzenia bez przerwy ok. 70 godzin) było stwierdzenie wydajności ok. 60 *g* 100%-ego HNO_3/KWG przy koncentracji tlenków azotu 2,5%. Absorbcyjne urządzenie dało 50%-wy HNO_3 przy znikomych stratach NO_2 w gazach wychodzących nazewnątrz. Ekspertyza w zupełności potwierdziła oczekiwania — wynik patentowej ekspertyzy był też zadowalający i na tej podstawie zawarta umowa z A. I. A. G. weszła w życie.

Budowa tej fabryki na 2000 KW była prowadzona całkowicie przez Pana Prezydenta, począwszy od zbierania ofert i opracowywania umów o warunki dostawy poprzez montaż, aż do ruchu próbnego i t. d.

Wobec dużego skoku z jednostki 50 KW na 1000 KW nasunęły się pewne trudności, a zwłaszcza przy piecach elektrycznych. Po przezwyciężeniu wynikłych komplikacyj uruchomienie tej 2000 KW-owej fabryki nastąpiło ostatecznie w 1910 roku[31]).

Należy zaznaczyć, że pierwsze piece (typ II), stosowane w tej 2000 KW fabryce, nie dawały $2\frac{1}{2}$%-owej koncentracji tlenków azo-

[29]) Do rozwoju przyczyniło się opracowanie zastosowane do ubezpieczenia przepięć (Elektrotech. Z. **25** (1904) 527 i 549 oraz Schweiz. Elektrotechn. Z. 1906). Między innemi okazało się, że system wymagał kondensatorów elektrycznych na wysokie napięcie i ten problem udało się Panu Prezydentowi równie pomyślnie rozwiązać. Odnośne patenty zostały sprzedane „Sté Générale des Condens. Electr. à Fribourg. Fabryka przeszło dwadzieścia lat temu została podwojona, zupełnie zamortyzowana i dała przy 1 miljonie franków — 15% dywidendy.

[30]) Przy ekspertyzie A. I. A. G. funkcjonował piec III jak piec II, gdyż zmiany będące istotą pieca III okazały się przy próbach niepraktyczne, dlatego też patentu nie podtrzymywano.

[31]) Opóźnienie uruchomienia spowodowane zostało nadto zepsuciem się w początkach roku 1910 jednofazowego generatora na 5000 V, pracującego od 1909 roku. Przyczyną powyższego były skąpo obliczone części przewodzące, co z kolei pociągnęło za sobą grzanie się generatora już przy normalnej pracy, oraz, wkońcu, przepalenie izolacji.

tu, którą otrzymano podczas ekspertyzy z małym piecem. Gdy starano się koncentrację nawet o $1/2$% podwyższyć, dawał się zauważyć spadek wydajności energetycznej, co się wyrażało obniżeniem ilości gramów uzyskiwanego HNO_3 z jednej KWG. A zatem piece te, jakkolwiek były budowane według typu II, miały wydajność niewiele większą od typu I.

Opatentowane przez Pana Prezydenta urządzenia absorbcyjne okazały się zupełnie dobre. W czasie stawiania tej fabryki zostało opracowane urządzenie do koncentracji. Wobec tego po uruchomieniu całości można było otrzymywać odrazu 98%-owy HNO_3.

Ta pierwsza fabryka dostarczała kwas azotowy nietylko dla Szwajcarji, ale i eksportowała go do Niemiec. Wkrótce po stwierdzeniu rentowności produkcji HNO_3, oraz pojemności rynku zbytu, postanowiło A. I. A. G. zwiększyć znacznie fabrykę, a mianowicie na ca 20000 KW. Budową tą, jak również wszelkiemi związanemi z nią czy to ulepszeniami, czy ruchem próbnym, zajmował się Pan Prezydent osobiście do końca roku 1912, w którym to czasie połowa, t. j. instalacja na 10000 KW została puszczona w ruch.

Wszelkie ulepszenia (urządzenia absorbcyjne II i piec IV) wykonane w związku z tą budową przez Pana Prezydenta były patentowane na Jego nazwisko. Między innemi piec elektryczny (IV) — z początku jako mały model we Fryburgu, następnie jako ca 50 KW w Neuhausen i w końcu jako 1000 KW (prowizorycznie zmodyfikowany) w Chippis dawał 2,5%-ową koncentrację tlenków azotu. Modyfikacje te nie nastręczały zbyt wielkich trudności i wkońcu wszystkie piece w fabryce funkcjonowały wzorowo.

Drugi patent tyczący urządzeń absorbcyjnych został zgłoszony przy rozbudowie fabryki w Chippis.

Głównymi odbiorcami kwasu azotowego za czasów pracy Pana Prezydenta w Chippis byli:

1) „Société Suisse des Explosifs", Brig, Kanton Wallis.

2) Chemische Fabrik „Uetikon" b. Zürich.

3) Grasset & Cie, rue Synagogue, Genève.

4) Fabrique des Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse[32]).

Powołany w 1912 r. na katedrę elektrochemji na politechnice we Lwowie, opuścił Pan Prezydent A. I. A. G. i Chippis, przenosząc dalsze Swe zainteresowania praktycznego działania na teren Małopolski.

Chcąc Sobie zapewnić na terenie Małopolski i Kongresówki zupełną niezależność, doprowadza do skutku układ podziału patentów z A. I. A. G., na mocy którego patenty na terenie Austrji, Niemiec, Italji, Anglji i Belgji są wyłączną własnością S. A. N., podczas gdy teren Szwecji, Francji, Norwegji i Szwajcarji pozostał przy A. I. A. G. Patenty amerykańskie są nadal wspólną własnością. Rosja z Finlandją i patenty w Małopolsce należą do osobnego konsorcjum „Sulikowski & Co". Wszystkie inne kraje, w których patenty przestano opłacać, lub też wcale nie zgłaszano, pozostały wolne dla obu stron.

Równocześnie z pracami nad realizacją produkcji kwasu azotowego z powietrza prowadził Pan Prezydent badania nad nową metodą syntezy cyjanowodoru, soli cyjanowych i przeróbką tych ostatnich na amonjak przy równoczesnem otrzymywaniu soli kwasu mrówkowego jako produktu ubocznego. Próbna fabryka związków cyjanowych istniała naprzód we Fryburgu na 20 — 30 KW, a potem w Neuhausen na 75 KW. Należy podkreślić, że jakkolwiek prace te były rozpoczęte znacznie wcześniej, to ostateczne rozwiązanie dało dopiero zastosowanie pieca elektrycznego z płomieniem rotacyjnym. W piecach konstrukcji Birkelanda i Eydego synteza cyjanowodoru była niemożliwa do urzeczywistnienia.

W związku z budową samego pieca elektrycznego oraz jego prowadzeniem, zwracały na siebie uwagę następujące szczegóły:

Dławiki przy wszystkich płomieniach, konieczne do ograniczenia natężenia w nich prądu mogą być budowane jednocześnie jako jednocewkowe transformatory, które przy tych samych kosztach budowy odgrywają podwójną rolę, działając jako dławik ograniczający natężenie prądu, a również transformują napięcie na wysokość potrzebną do normalnego ruchu pieców.

Najkorzystniejsze jest łączenie dwóch pieców w szereg, przez co uzyskuje się mniejsze przesunięcie fazy, a ponadto bardziej dogodne warunki do obsługi, gdyż piec może być uziemiony bez uziemiania biegunów.

W ten sposób wewnętrzne elektrody połączone są z biegunami, obie komory zaś ze sobą i z ziemią. Połączenie tego rodzaju stwarza możliwość stosowania całkowitego napięcia w sieci do uruchomienia pieca.

Odnośnie do wad i zalet pieca systemu Pana Prezydenta należy wymienić następujące:

1) Komora płomienia nie ma wyłożenia z szamoty, ale jest zrobiona z dobrego przewodnika cieplnego, mianowicie z elektrolitycznej miedzi. Dzięki właśnie brakowi szamoty można otrzymywać tlenki azotu o dużej koncentracji, albowiem w piecach systemu Birkelanda lub B-ci Pauling, zmuszonych do stosowania wyłożenia, gazy wypełniające

[32]) W roku 1914 fabryka de Thann et de Mulhouse miała wybudować własną fabrykę HNO_3 według metody Pana Prezydenta. Realizacji tego, na podstawie całkowicie przygotowanych planów, stanęła na przeszkodzie wojna światowa.

piec odgrywają jednocześnie rolę medjum chłodzącego wewnętrzną jego powierzchnię, gdyż ta pod wpływem bardzo silnego promieniowania ciepła z samego płomienia ulega zniszczeniu. Szamota w piecach wspomnianych systemów odgrywa rolę izolacji elektrycznej. W rezultacie ilość powietrza doprowadzonego na 1 KW musi być 2,5 razy większa od ilości powietrza, którego wymagają piece systemu Pana Prezydenta. Tem samem uzyskuje się w piecach systemu Birkelanda i Eydego lub B-ci Pauling gazy o koncentracji 2,5-krotnie mniejszej. Czynnik ten jest bardzo ważny, gdyż według doświadczeń Pana Prezydenta, w wypadku gdy stężenie gazów wynosi 1% zamiast 2%, urządzenia absorbcyjne muszą być conajmniej czterokrotnie większe.

2. Dzięki konstrukcji całkowicie metalowej piec jest w ciągu kilku minut gotowy do ruchu. Włączanie i wyłączanie pieca może być tak częste, że piec ten może pracować jak lampa łukowa, może być zatem użyty do chwilowego wyrównania faz prądu trójfazowego. Nie jest się przytem narażonym na pękanie szamoty, która rozgrzewając się i stygnąc ulega szybszemu zniszczeniu.

3. Obciążenie pieca daje się regulować bardzo wygodnie, a mianowicie przy pomocy nie nastręczającego trudności nastawienia w dławiku.

4. Ruch pieca od samego początku, odnośnie do spadku napięcia na nim, jest stały. Niczem nie ustępuje pod tym względem najlepszym piecom Birkelanda. Z tych samych szyn można pobierać prąd do oświetlania.

5. Odnośnie do trwałości poszczególnych części pieca, to odznacza się on wyjątkowemi pod tym względem zaletami. Wobec tego, że cały piec wykonany jest z metalu, w normalnych warunkach pracy niema części narażonych na pękanie skutkiem zmian temperatury. Elektroda zewnętrzna, oraz górna płyta z rurą wytrzymuje bez przerwy szereg lat ruchu, a wewnętrzna elektroda wymaga wymiany jedynie raz na kilka miesięcy.

6. Obsługa pieca jest bardzo łatwa i zupełnie prawie zautomatyzowana. Jedynie elektroda wewnętrzna wymaga raz na kilka tygodni regulacji ustawienia, co się uskutecznia przy pomocy małego poruszenia korby.

7. Dużą zaletą pieca jest wirowy ruch płomienia uzyskiwany dzięki działaniu pola magnetycznego. Piece elektryczne do otrzymywania *NO*, w których ruch płomienia wywołujemy jedynie przy pomocy ruchu samych gazów posiadają tę wadę, że wyższa koncentracja *NO* może być uzyskana pod warunkiem jednoczesnego spadku wydajności energetycznej. Przyczyną tego jest istnienie warunków nie pozwalających na dość szybkie oziębianie gazów opuszczających płomień łuku elektrycznego, co w konsekwencji umożliwia w wyższym stopniu rozkład powstałego tlenku azotu. Dopuszczanie zaś większej ilości powietrza powoduje bezpośrednio rozcieńczanie uzyskiwanego *NO*. Należy jeszcze nadmienić, że mniej intensywne chłodzenie powoduje szybsze niszczenie wyłożenia szamotowego w wspomnianych typach pieców Birkelanda lub B-ci Pauling.

8. Odnośnie do wydajności, to piec systemu Pana Prezydenta dawał około 60 *g* 100% HNO_3/1 KWG, podczas gdy np. przy systemie B-ci Pauling uzyskuje się 55 *g* na 1 KWG, ale obliczone wraz z solami azotowemi wapnia.

9. Wadą pieca konstrukcji Pana Prezydenta w porównaniu z piecami innych systemów np. Birkelanda lub B-ci Pauling jest niemożność budowania większych jednostek ponad 500 KW, o ile chce się uzyskać korzystny cos φ i odpowiednio wysoką koncentrację *NO* w gazach, a mianowicie 2½%-ową. Wyniki uzyskiwane na jednym piecu 1000KW są mniej więcej te same (cos φ oraz stężenie *NO* w gazach), jak w najlepszych piecach Birkelanda, które można budować na 6000 HP.

10. Piec systemu Pana Prezydenta w porównaniu z innemi np. Birkelanda, licząc na 1 KW w płomieniu, kalkuluje się cokolwiek drożej. Należy jednak wyjaśnić, że znaczny koszt stanowią tutaj cewki magnetyczne, które nie ulegają żadnemu zużyciu, a zatem ulokowany w nich (w miedzi) kapitał przedstawia w zasadzie niezmienną wartość.

Urządzenia absorbcyjne systemu Pana Prezydenta chronione są patentami między innemi austryjackiemi Nr. Nr. 38936 i 58176. Do opracowania tych urządzeń, nadających się specjalnie dla absorbcji dużych ilości rozcieńczonych gazów (np. tlenków azotu otrzymywanych z pieca elektrycznego), skłoniły Pana Prezydenta negatywne wyniki uzyskane przy posługiwaniu się nawet najlepszemi podówczas znanemi urządzeniami, stosowanemi do tego celu.

Wieże absorbcyjne opracowane przez Pana Prezydenta nie stanowią ulepszenia dawnych systemów, lecz są nawskroś oryginalne w pomyśle i przewyższają inne systemy nie o kilka czy kilkanaście procent, lecz kilkakrotnie tak pod względem wymaganej kubatury, jak i samego kosztu budowy.

Podczas gdy inne systemy do niedawna musiały się uciekać do stosowania mleka wapiennego lub wapniaka w końcowych wieżach dla zupełnego zaabsorbowania resztek gazu, którego inaczej do 30% uchodziło w powietrze — przy systemie Pana Prezydenta wszystkie wieże aż do ostatniej mogą służyć wyłącznie do kwasu, przyczem uchodzące z

ostatniej wieży gazy są praktycznie zupełnie wolne od tlenków azotu.

Najlepsze wieże podług ulepszonych starych systemów oraz duże rezerwuary dla rozcieńczonego kwasu azotowego budowała w owym czasie firma Stenler & Co G. m. b. H. w Coblencji. Podczas budowy urządzeń absorbcyjnych według patentów Pana Prezydenta przez wspomnianą firmę dla 2000 KW fabryki w Chippis miał Pan Prezydent okazję do gruntownego zapoznania się z systemami wież absorbcyjnych dotychczas przez tę firmę budowanych.

Prace nad urządzeniami dla dokoncentrowywania kwasu azotowego, przeznaczonemi dla fabryki w Chippis, zostały zakończone przez Pana Prezydenta w roku 1910.

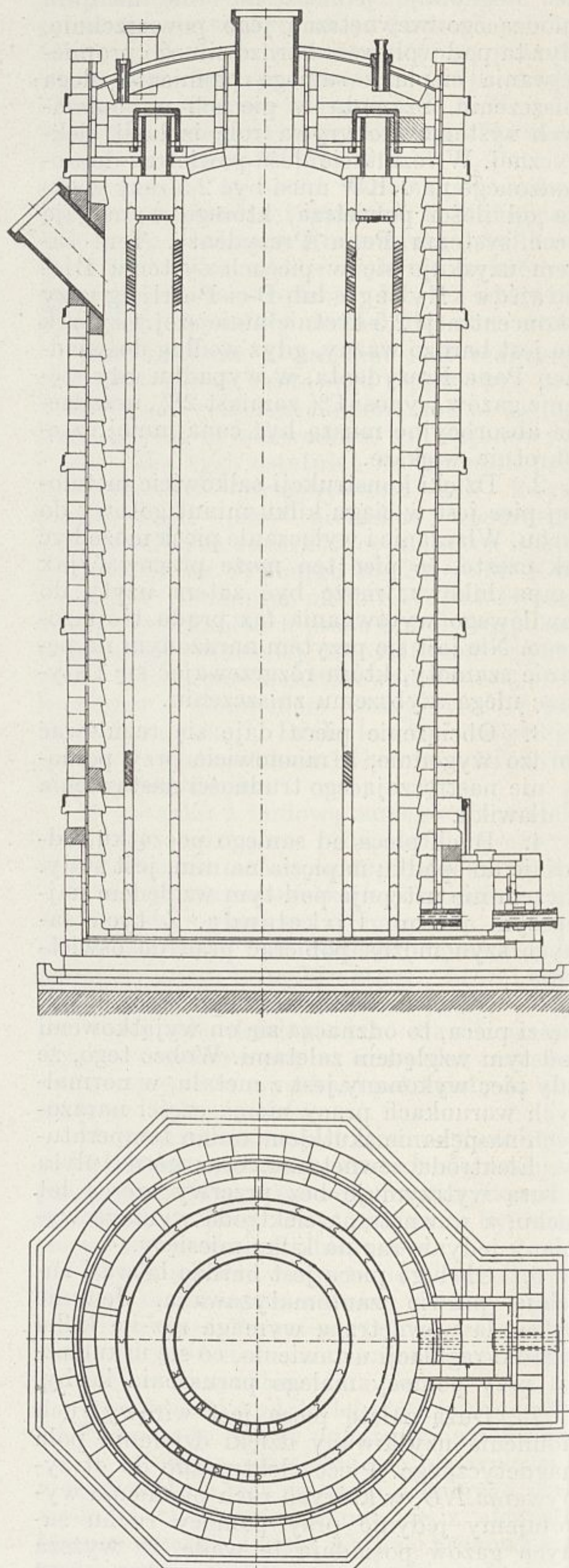
W owym czasie problem stężania kwasu azotowego tak odnośnie do metody, jak i wytrzymałości aparatury, nie był należycie rozwiązany, urządzenie natomiast według pomysłu Pana Prezydenta stało w zupełności na wysokości zadania. Instalacja ta pozwalała na produkcję stężonego, bo 98%-owego kwasu azotowego, co było dużym krokiem naprzód w porównaniu z innemi fabrykami syntetycznego kwasu azotowego, zwłaszcza, że uzyskiwany produkt odpowiadał najbardziej ostrym wymogom czystości, stawianym przez ówczesny przemysł chemiczny tak w Szwajcarji, jak i zagranicą. Również to samo dotyczy zawartości niższych tlenków azotu w produkowanym kwasie azotowym.

Kwas siarkowy potrzebny do koncentracji kwasu azotowego według metody Pana Prezydenta wystarcza o stężeniu 65,0—65,5° Bé. Kwas siarkowy wychodzący z urządzeń koncentracyjnych posiada ca 60,0° Bé (78%). Stężanie (regeneracja) kwasu siarkowego na pierwotną koncentrację było prowadzone na miejscu, co dało się dosyć łatwo uskutecznić, gdyż wymagane stężenie kwasu siarkowego, a mianowicie jedynie 65,0°—65,5° Bé daje się nawet na dosyć prostych urządzeniach uskutecznić. Możność stosowania do koncentracji kwasu azotowego, kwasu siarkowego o mocy 65,0°—65,5° Bé (90—92%) stanowi dużą zaletę metody Pana Prezydenta, gdyż największe trudności w dokoncentrowywaniu kwasu siarkowego występują, jak wiadomo, przy stężaniu ponad 92%.

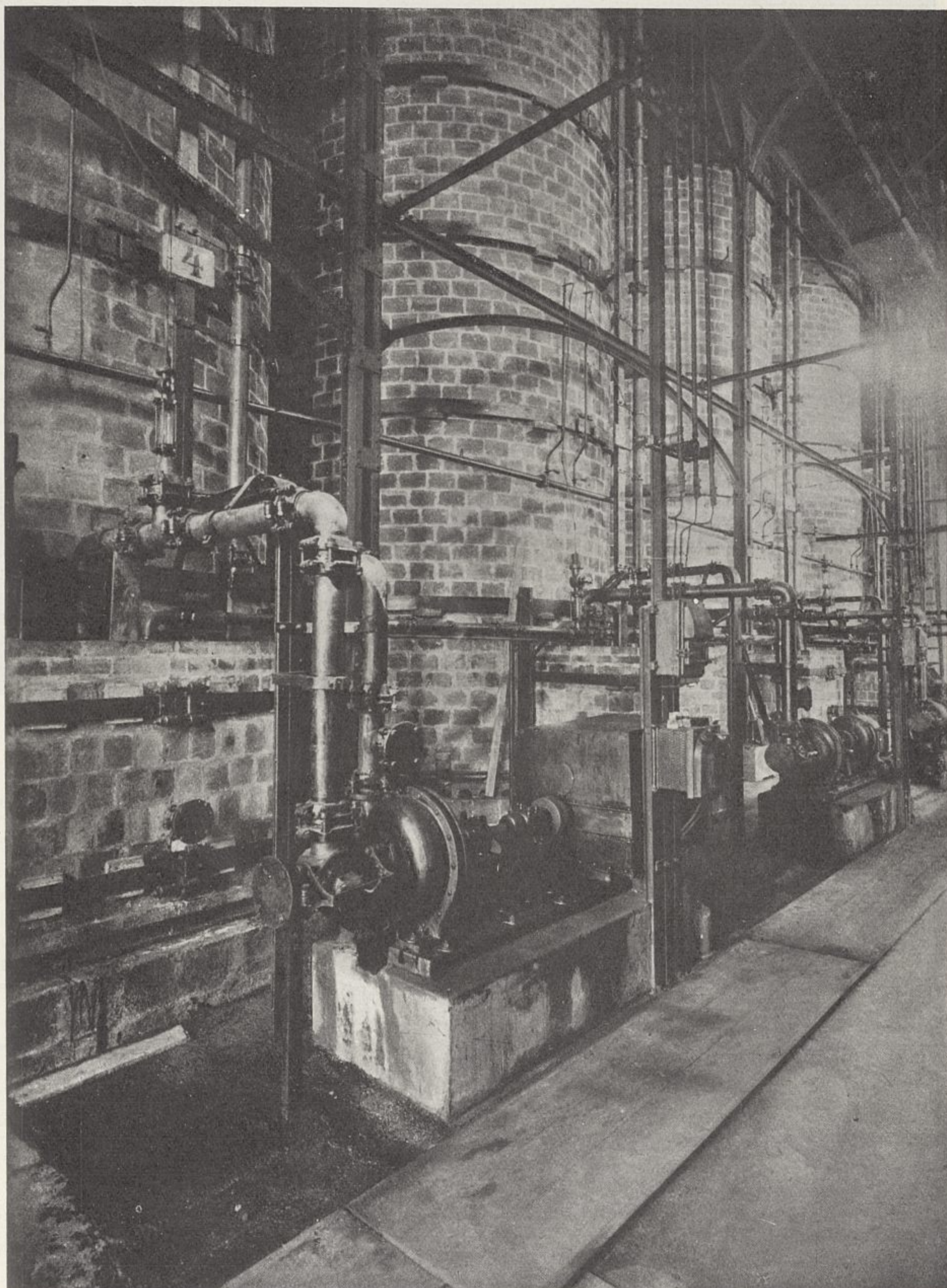
* * *

Wieże absorbcyjne systemu Pana Prezydenta są w Polsce stosowane w trzech fabrykach związków azotowych, a mianowicie: w dwu fabrykach Z. F. Z. A. w Mościcach i Chorzowie oraz w „Azocie" w Jaworznie.

We wszystkich tych fabrykach służą one do absorbcji NO_2 przez wodę, a więc do fabrykacji HNO_3.



Rycina 40.
Wieża do absorbcji NO_2 systemu Pana Prezydenta w fabryce „Azot" w Jaworznie.



Rycina 41.
Wieże absorbcyjne systemu Pana Prezydenta w fabryce „Azot“ w Jaworznie.



Rycina 42.
Wieże absorbcyjne systemu Pana Prezydenta w P. F. Z. A. w Mościcach.

Rycina 40 przedstawia przekrój podłużny wieży absorbcyjnej do NO_2, stosowanej w swoim czasie w Sp. Akc. „Azot" w Jaworznie[33]) Ważniejsze wymiary: wysokość 8,7 *m*, średnica około 3,5 *m*. Absorbcyjna warstwa wypełnienia drobnoziarnistego stanowi pierścień o średnicy 1,93 *m*, wysokości 6,3 *m* i grubości 35 *cm*. Warstwa ta znajduje się między dwiema cylindrycznemi ścianami zbudowanemi z cegieł kwasotrwałych. Cegły te mają ukośne otwory dla przepływu gazów. Zraszanie odbywa się co 5 *min* przy pomocy urządzenia lewarowego (podobnie jak na rycinie 32). Widok szeregu takich wież daje rycina 41. Wieże absorbcyjne w Mościcach[34]) służą do absorbcji tlenków azotu uzyskanych przez spalanie NH_3. Wież pracujących szeregowo jest dziewięć (rycina 42). Pierścień warstwy absorbcyjnej podzielony jest pionowemi ścianami na segmenty. Ilość ich wynosi 30. Każdy segment zraszany jest oddzielnie przez specjalne urządzenie. Gazy absorbcyjne przechodzą w kierunku poziomym (rycina 43).

Przeprowadzone w swoim czasie doświadczenia wykazały doskonałe funkcjonowanie wież. Otrzymane rezultaty pozwoliły stwierdzić, że nawet przy silnem forsowaniu ilości spalanego NH_3[35]) spółczynnik wydajności układu absorbcyjnego niewiele ulega zmianom i naogół jest bardzo wysoki (tablica I).

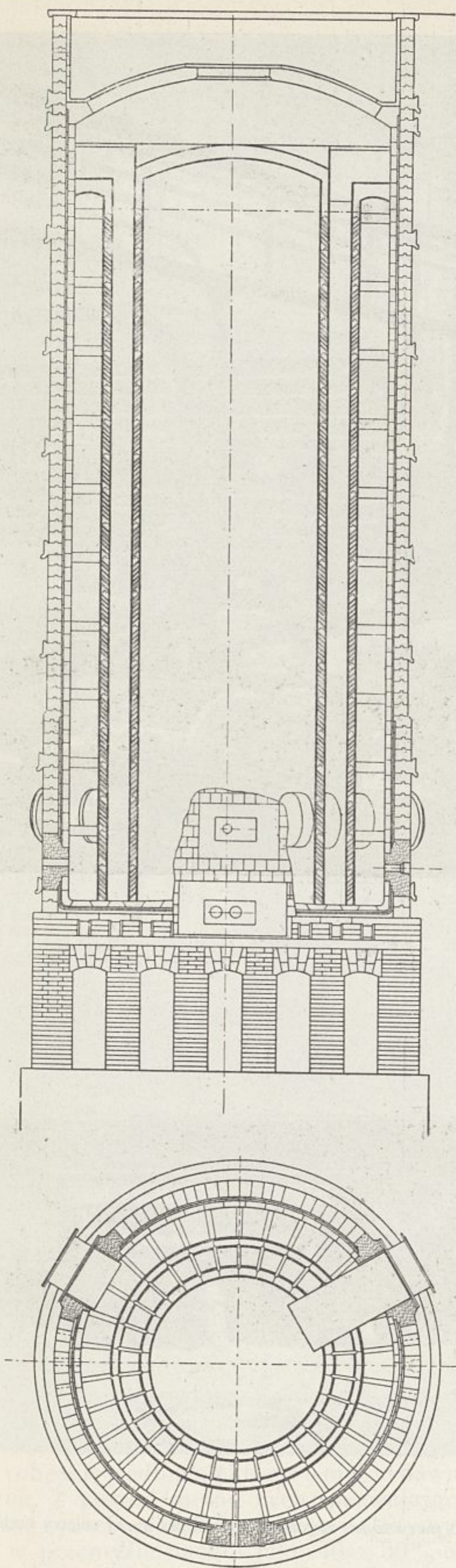
TABLICA I.

Ilość spalanego NH_3 gaz. w *kg* na 24 *godz.*	12362	28054	33541
Wydajność spalania	92,76	91,69	91,53
Wydajność absorbcji	99,23	98,23	97,92
Straty w absorbcji (bez alkalicznego pochłan. końcowego)	0,77	1,77	2,08
Wydajność ogólna	91,99	89,92	89,45
Ilość otrzymanego kwasu wyrażona w *kg* 100 %-wego HNO_3	42078	93155	111299

[33]) Rysunki i fotografje odnoszące się do urządzeń fabryki „Azot" zostały łaskawie użyczone przez p. inż. J. Krakowskiego dyr. techn.

[34]) Odnośne fotografje i rysunki zostały łaskawie użyczone przez Dyrekcję Z. F. Z. A. w Mościcach i Chorzowie.

[35]) W Mościcach uzyskuje się w tym oddziele tlenki azotu przez spalanie NH_3 na siatkach platynowych.



Rycina 43.
Schemat wieży absorbcyjnej syst. Pana Prezydenta używanej w P. F. Z. A. w Mościcach do fabrykacji kwasu azotowego.

Wieże absorbcyjne systemu Pana Prezydenta[36]), stosowane do produkcji HNO_3 w Chorzowie, zbudowane zostały w latach 1930 — 31. Wieże te nie stanowią samodzielnej aparatury absorbcyjnej, lecz służą do zastąpienia pewnej części starej instalacji, pochodzącej jeszcze z czasów administracji niemieckiej. Całe urządzenie absorbcyjne w Chorzowie składa się z dwu chłodników, oziębiających spaliny NH_3, dwu starych wież granitowych, pracujących szeregowo, dwu wież kamionkowych, zbudowanych według patentów Pana Prezydenta, pracujących równolegle i wreszcie z 5 starych wież absorbcyjnych. Jako uzupełnienie do tej całej instalacji stosuje się jeszcze alkaliczne komory, w których resztki tlenków azotu zostają ostatecznie pochłonięte.

Całe to urządzenie, obliczone na obciążenie równe produkcji około 66 *l* 100% HNO_3 (20 *l* NH_3) dziennie, pracowało początkowo ze względu na małe obciążenie w ten sposób, że pierwsza wieża granitowa miała za zadanie utlenianie NO do NO_2, druga zaś, oraz dwie kamionkowe służyły do absorbcji. W tych warunkach okazało się, że wieża granitowa, objętość której równa się około 160 m^3 (rycina 51) absorbuje 46% wprowadzanych tlenków, kamionkowe zaś systemu Pana Prezydenta, których łączna objętość wynosi jedynie 20 m^3 (po 10 m^3 każda) absorbują 56% wprowadzanych tlenków.

Chcąc ostatecznie porównać funkcjonowanie obu systemów wież absorbcyjnych, przeprowadzono następującą próbę: obie wieże granitowe, załączono jako utleniające; w ten sposób wieże kamionkowe otrzymywały stężone i całkowicie prawie utlenione gazy, pracowały zatem w podobnych warunkach, w jakich poprzednio była druga wieża granitowa.

Uzyskane rezultaty dają wyraźny dowód wyższości systemu absorbcyjnego Pana Prezydenta, a mianowicie: wieże kamionkowe, pracując przy tem samem obciążeniu, produkują dziennie 13170 *kg* HNO_3, wieża granitowa zaś o objętości ośmiokrotnie większej produkuje dziennie jedynie 11250 *kg*. Wieże kamionkowe, otrzymując bardziej stężone gazy absorbowały 52% wprowadzanych tlenków, wieże granitowe w tych amych warunkach — 46%.

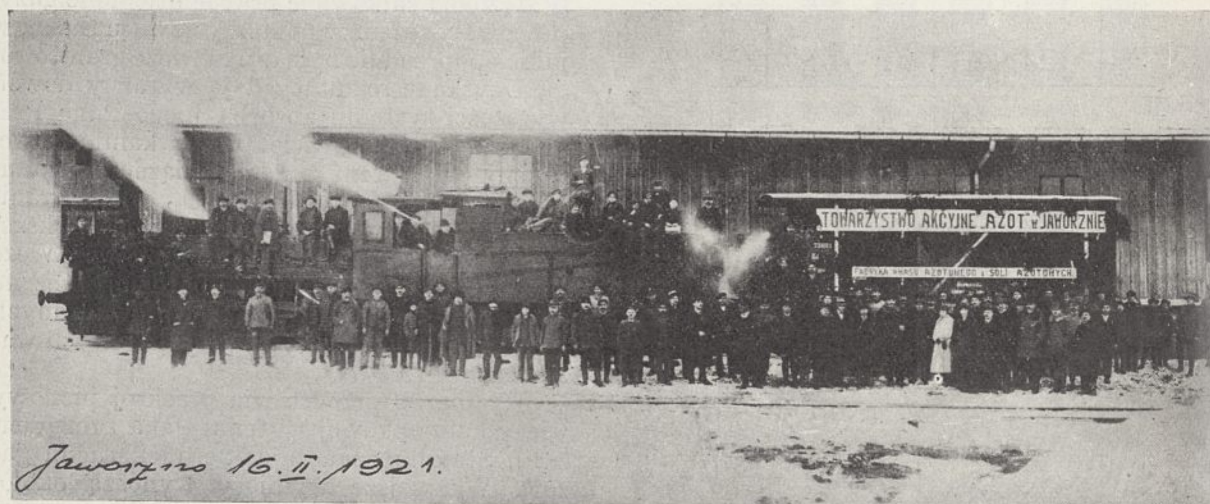
Rycina 50 przedstawia przekrój pionowy wieży kamionkowej systemu Pana Prezydenta[37]). Strzałki oznaczają kierunek ruchu gazów. Ważniejsze wymiary wynoszą około: $h = 11{,}2\ m;\ \phi = 2{,}4\ m$.

Rycina 51 daje pojęcie o całej instalacji wież absorbcyjnych używanych w P. F. Z. A. w Chorzowie.

[36]) Na podstawie informacyj udzielonych łaskawie przez p. inż. Wł. Bobrownickiego, szefa-chemika P. F. Z. A. w Chorzowie.

[37]) Vide [36]).

Rycina 44.
Chłodnice do kwasu azotowego w P. F. Z. A. w Mościcach.



Rycina 45.
Pan Prezydent Mościcki w otoczeniu pracowników fabryki „Azot" przed pierwszym wagonem wyprodukowanej saletry sodowej.

Dla wyjaśnienia należy jeszcze dodać, że jedynie z powodu trudności skonstruowania dużej aparatury kamionkowej, wieże systemu Pana Prezydenta wykonano w tym wypadku jako dwie mniejsze, pracujące równolegle.



Rycina 46.
Przyjazd Pana Prezydenta Mościckiego do Chorzowa.
(Fotografje ze zbiorów p. inż. M. Godlewicza).



Rycina 47.

Koncentracja HNO_3.

Pomimo stosowania na dużą skalę nowoczesnych i bardziej ekonomicznych metod, część stężonego kwasu azotowego otrzymuje się i obecnie według niektórych metod dawniejszych. Z pośród metod tych, pozwalających stężać syntetyczny kwas azotowy otrzymywany w przemyśle naogół jako 40—50%-owy, metoda opracowana przez Pana Prezydenta wyróżnia się swoją oryginalnością i pomysłowością.

Używając do koncentracji HNO_3 stężonego H_2SO_4 napotyka się na duże trudności, o ile chodzi o rozwiązanie tego zagadnienia w odniesieniu do dużych jednostek aparaturowych. Konieczny przy tej metodzie dla deflegmacji spadek temperatur w kolumnie uzyskuje się przez ogrzewanie od zewnątrz. Wobec jednak braku materjału konstrukcyjnego, którýby zarazem był dobrym przewodnikiem ciepła i nie ulegał działaniu HNO_3,



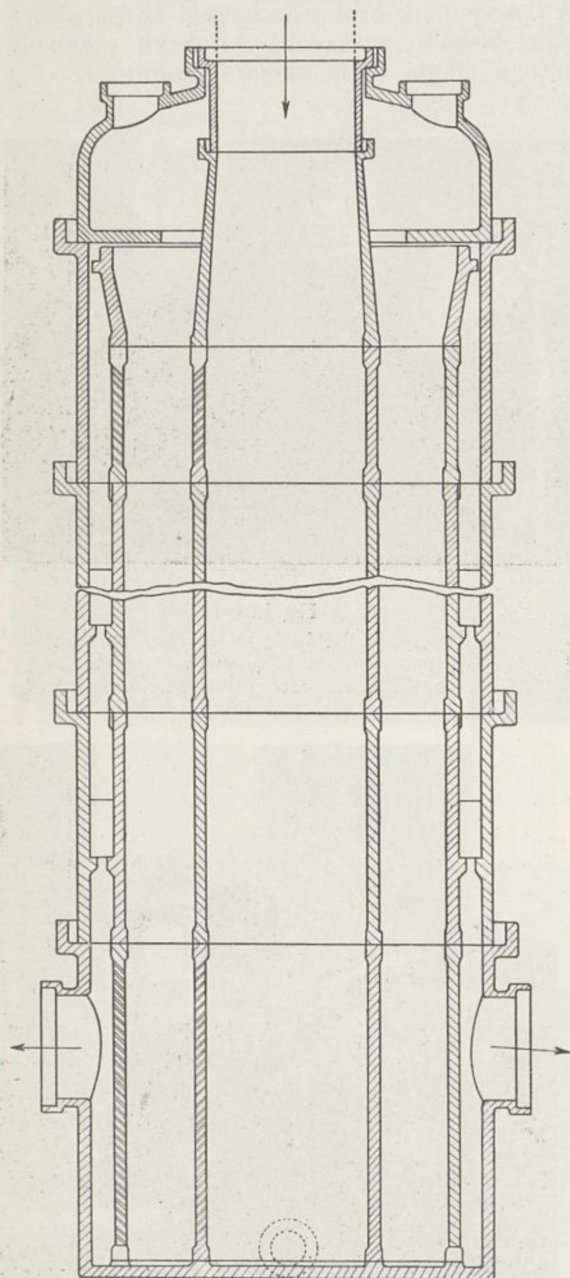
Rycina 48.
Pan Prezydent Mościcki w laboratorjum fabryki w Chorzowie.
(Fotografje ze zbiorów p. inż. M. Godlewicza).



Rycina 49.

ogrzewanie kolumny, szczególnie przy dużych jej rozmiarach, jest praktycznie bardzo trudne do wykonania.

Metoda Pana Prezydenta polega na tem, że potrzebny spadek temperatur w kolumnie uzyskuje się przez ogrzewanie wewnętrzne.

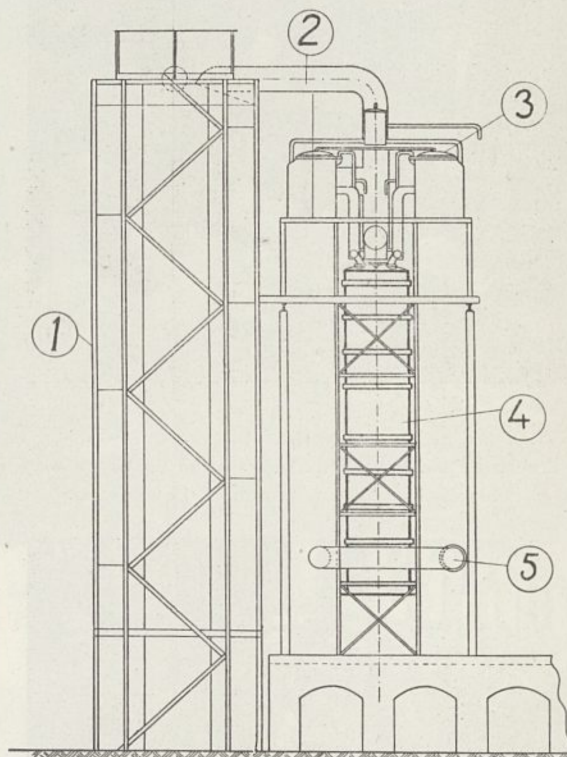


Rycina 50.
Przekrój pionowy wieży kamionkowej do absorbcji NO_2, zbudowanej według patentów Pana Prezydenta w Chorzowie.

W tym więc wypadku materjał konstrukcyjny powinien być tylko odporny na działanie HNO_3 w podwyższonej temperaturze. Jeśli chodzi o jego przewodnictwo cieplne — to raczej korzystniejszem będzie użycie materjału, któryby utrudniał odpływ ciepła z wnętrza kolumny, a zatem materjału o złem przewodnictwie cieplnem.

Stężanie kwasu azotowego metodą Pana Prezydenta odbywa się w kolumnie pionowej, zawierającej wewnątrz kwasotrwałe wypełnienie, potrzebne do powiększenia powierzchni deflegmacyjnej.

Z góry kolumny spływa stężony kwas siarkowy, kwas azotowy zaś wprowadza się na pewnej wysokości w postaci pary. Spotykające się w przeciwprądzie z H_2SO_4 pary HNO_3 oddają parę wodną, która rozcieńcza spływający H_2SO_4. Uzyskane w ten sposób pary

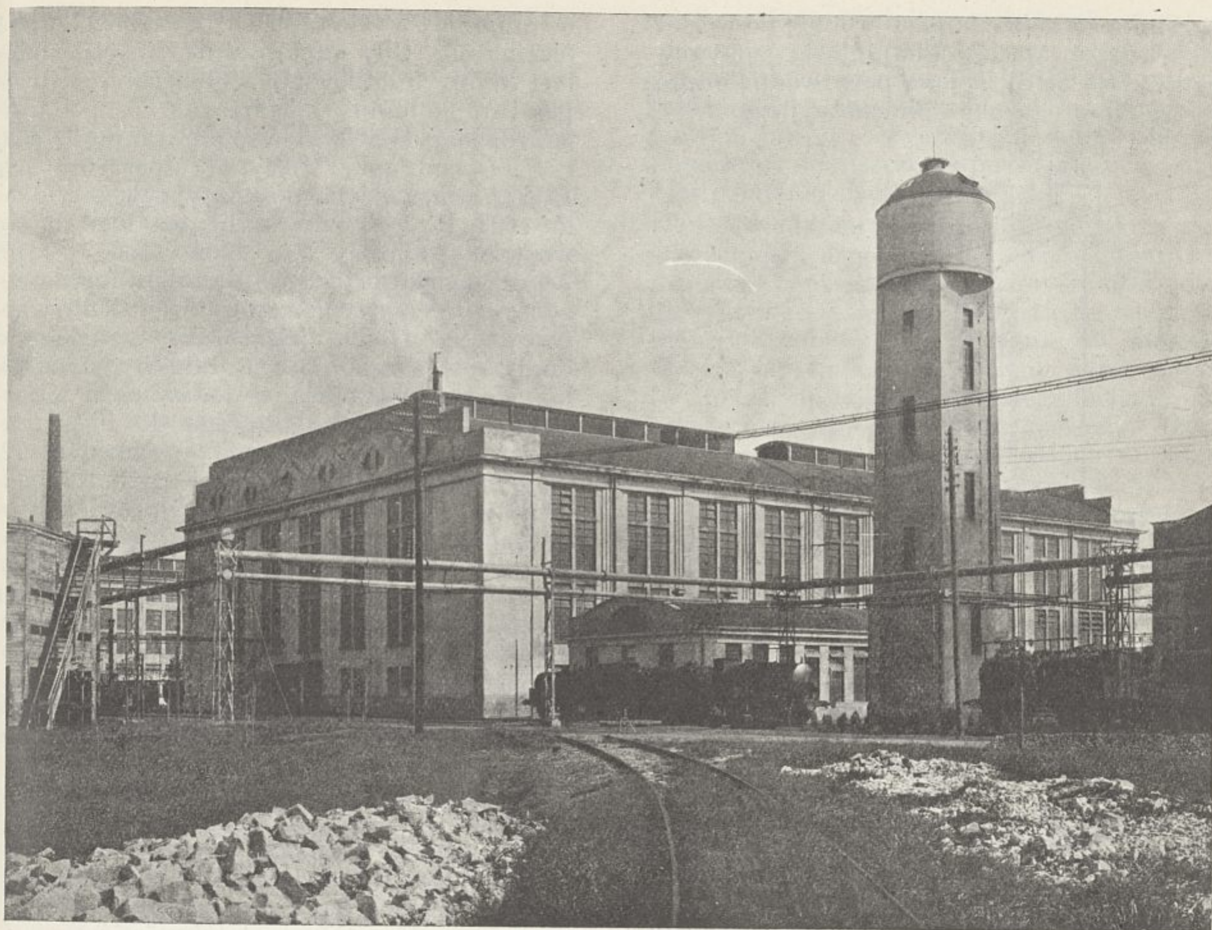


Rycina 51.
1 — granitowa wieża absorbcyjna (starego typu); *2* — przewód gazowy; *3* — urządzenie zraszające; *4* — wieża kamionkowa systemu Pana Prezydenta; *5* — przewód gazowy odprowadzający resztki niezaabsorbowanego NO_2.

stężonego kwasu azotowego opuszczają kolumnę u góry, skąd są kierowane do skroplenia. Spływający rozcieńczony H_2SO_4 zawiera niewielkie ilości kwasu azotowego. Aby uwolnić go od tego, wprowadza się od dołu kolumny pewne ilości przegrzanej pary wodnej, względnie powietrze.

Ciepło potrzebne dla prowadzenia tego całego procesu dostarczają wprowadzane ogrzane pary kwasu azotowego oraz termiczny efekt mieszania się wody (z rozcieńczonych par HNO_3) z stężonym kwasem siarkowym.

Aby utrzymać w kolumnie potrzebny dla deflegmacji spadek temperatur w kierunku do góry kolumny doprowadza się jednocześnie z kwasem siarkowym od góry kolumny pewne niewielkie ilości rozcieńczonego HNO_3.



Rycina 52.
Mościce. Widok ogólny oddziału kwasu azotowego.

Zmieniając ilość dodawanego do H_2SO_4 kwasu azotowego można dosyć dokładnie uregulować potrzebną różnicę temperatur. Pan Prezydent metodę powyższą ujmuje w polskim patencie Nr. 1458 w następujące zastrzeżenia:

Zastrzeżenia patentowe.

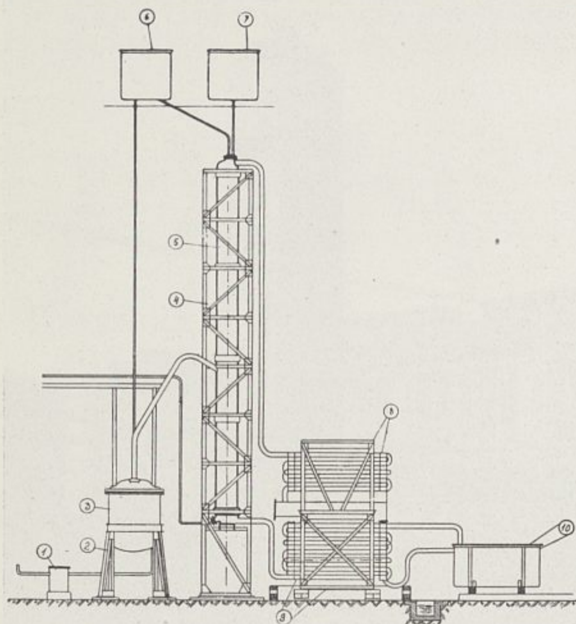
„1. Metoda stężania rozcieńczonego kwasu azotowego zapomocą stężonego kwasu siarkowego sposobem ciągłym, znamienna tem, że do izolowanej cieplnie kolumny deflegmacyjnej wprowadza się na pewnej jej wysokości pary rozcieńczonego kwasu azotowego w przeciwprądzie z spływającym od góry stężonym kwasem siarkowym, przyczem dla utrzymania pożądanego spadku temperatury ku górze doprowadza się od góry kolumny jednocześnie z kwasem siarkowym uregulowane niewielkie ilości rozcieńczonego lub stężonego kwasu azotowego, zaś u dołu kolumny, celem uwolnienia spływającego kwasu siarkowego od resztek kwasu azotowego, wprowadza się trochę pary wodnej, ewent. przegrzanej.

2. Metoda według zastrz. 1, znamienna tem, że od dołu kolumny doprowadza się nieco powietrza w zastępstwie całej ilości pary wodnej lub jej części, a to celem uzyskania bezbarwnego stężonego kwasu azotowego".

Na podstawie tego patentu Pana Prezydenta została w Chemicznym Instytucie Badawczym obliczona instalacja na skalę półtechniczną, a mianowicie do produkcji 500 *kg* stężonego HNO_3 na dobę. Instalacja ta została zbudowana i wypróbowana w Państwowej Fabryce Związków Azotowych w Chorzowie. Rycina 53 przedstawia schemat całego urządzenia. Kolumna deflegmacyjna *5* jest to kilkuczłonowy cylinder utworzony z kamionkowych pierścieni[38]). 50%-wy kwas azotowy z górnego zbiornika *6* spływa równocześnie do kotła dystylacyjnego *3* oraz na szczyt kolumny, gdzie miesza się ze stężonym H_2SO_4, spływającym z zbiornika *7*. Kocioł dystylacyjny *3* opiera się na konstrukcji żeliwnej *2*. Posiada on od góry cztery otwory, z których jeden służy do wprowadzania ciekłego HNO_3, jeden odprowadza pary HNO_3 do kolumny, dwa pozostałe zaś potrzebne

[38]) Vide [36]).

są do doprowadzania pary wodnej do wężownicy ogrzewającej, znajdującej się wewnątrz kotła *3*. Skroploną parę wodną odprowadza się do garnka kondensacyjnego *1*.



Rycina 53.
1 — kociołek kondensacyjny; *2* — konstrukcja żeliwna, podtrzymująca kocioł do HNO_3; *3* — kocioł do odparowywania 50% HNO_3; *4* — rusztowanie dla kolumny; *5* — kolumna; *6* — zbiornik 50% HNO_3; *7* — zbiornik stężonego H_2SO_4; *8* — chłodnica do HNO_3; *9* — chłodnica dla rozcieńczonego H_2SO_4; *10* — zbiornik aluminjowy do stężonego HNO_3.

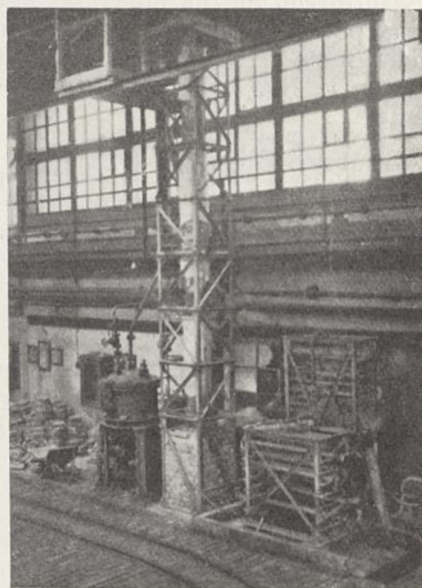
Wypełnienie kolumny deflegmacyjnej spoczywa na ruszcie z żelazokrzemu, znajdującym się na dole kolumny. Pod ruszt wprowadza się od dołu parę wodną. Pary stężonego HNO_3 odprowadzane są od góry kolumny długą rurą pionową do chłodnicy kamionkowej *8*, a stąd do zbiornika aluminjowego *10*. Rozcieńczony kwas siarkowy spływający od dołu kolumny, przechodzi przez chłodnicę *9* i zbiera się w zbiorniku nieuwidocznionym na tym rysunku. Kolumna deflegmacyjna wspiera się na rusztowaniu żelaznem *4*. Rys. 54 przedstawia całość tej aparatury. Na fotografji nie widać tylko zbiorników dla kwasów oznaczonych na rycinie 53 numerami *6*, *7* i *10*.

Ważniejsze wymiary poszczególnych części instalacji są następujące: zewnętrzna średnica kolumny 300 *mm*, wysokość około 6000 *mm*, średnica kotła dystylacyjnego 800 *mm*, wysokość 1200 *mm;* zbiorniki górne na kwas siarkowy i azotowy mają wymiary: ∅ — 800 *mm*, wysokość — 800 *mm*. Chłodnica dla kwasu azotowego ma powierzchnię 1,3 m^2, chłodnica dla H_2SO_4 rozcieńczonego — 2 m^2. Zbiornik dla HNO_3 stężonego ma pojemność 0,7 m^3, dla H_2SO_4 — 0,9 m^3.

Uruchomienie instalacji rozpoczynało się od odparowywania kwasu azotowego z kotła *3* (rycina 53). Gdy odparowanie wynosiło około 1 *l/min*, co odpowiada 1440 *l*/24 *godz* temperatura kolumny dostatecznie się podnosiła i rozpoczynano wylewać mieszaninę H_2SO_4 i HNO_3 od góry wieży. Temperatura par HNO_3 wchodzących do wieży wynosiła około 119°. Po pewnym czasie ustalała się we wnętrzu kolumny, na około 100° — 110°. Aby powiększyć ilość produkowanego stężonego HNO_3 zwiększano ilość dodawanego od góry HNO_3. Jednocześnie zwiększano dopływ stężonego H_2SO_4 tak, by stosunek ilości odparowywanego i dodawanego w formie ciekłej kwasu azotowego do ilości zużywanego H_2SO_4 wynosił wagowo 1 : 2. Objętościowo odpowiada to 1 : 1,46. Równowaga ruchu osiągnięta zostaje przy odparowywaniu HNO_3 w ilości 1 *l/min* przy jednoczesnem nalewaniu od góry kolumny około 0,3 — 0,5 *l/min*. Temperatura stężonych par HNO_3 opuszczających kolumnę wynosi wtedy około 100° — 110°. Zmniejszając ilość dolewanego HNO_3, przy stałej ilości H_2SO_4 podnosi się temperaturę wnętrza kolumny do 140°, co jest już połączone z daleko posuniętym rozkładem HNO_3.

Stężony HNO_3 otrzymywano w ilości około 1,2 — 2 *t*/dobę w zależności od ilości HNO_3 i H_2SO_4 dodawanej od góry kolumny. Otrzymywany stężony kwas azotowy zawierał około 2% wody i do 4% N_2O_4.

Używany kwas siarkowy posiadał koncentrację 98%, odpuszczany zaś od dołu kolumny jako rozcieńczony miał c. wł. = 1,70 — 1,77, co odpowiada około 77 — 83%.



Rycina 54.
Instalacja do stężania HNO_3 zbudowana według patentu Pana Prezydenta.

W pewnym związku z pracami nad koncentracją kwasu azotowego pozostawały późniejsze pomysły i prace Pana Prezydenta nad odparowalnością rozcieńczonego HNO_3 z nad powierzchni metali ulegających chemicznemu działaniu tego kwasu.

W bardzo oryginalny sposób wykorzystuje w tym wypadku Pan Prezydent t. zw. zjawisko Leidenfrost'a do odparowania „w aparatach metalowych cieczy nagryzających metale". Pierwsze doświadczenie odnośnie do tego zagadnienia zostało przeprowadzone w sposób następujący[39]): wykonano urządzenie składające się z żelaznej blachy grubości 10 *mm* i dokładnie przyszlifowanej do niej rurki szklanej ⌀ 30 *mm*, tworzącej boczne ściany naczynia. Blacha żelazna była ogrzewana dużym palnikiem gazowym. Po silnem rozgrzaniu metalu, nalewano około 25 cm^3 40%-owego HNO_3, który odparowywano. Okazało się, że w tych warunkach kwas nie ulegał rozkładowi, zaś metalowe dno urządzenia nie wykazywało żadnych śladów korozji. Pan Prezydent zachęcony temi rezultatami postanowił wykonać z kolei drugie, cokolwiek odmienne, doświadczenie mające głównie na celu orjentacyjne ustalenie temperatury potrzebnej, aby zjawisko Leidenfrost'a dla HNO_3 zachodziło na powierzchni rozgrzanej blachy żelaznej. W tym też celu następny aparat wykonano trochę odmiennie. Kociołek żelazny w formie walca o średnicy 100 *mm*, napełniony częściowo wodą i zaopatrzony w manometr, miał na swej górnej zewnętrznej, gładko wypolerowanej, powierzchni ustawioną rurkę szklaną o wymiarach jak poprzednio. W ten sposób otrzymano naczynie do odparowania HNO_3, jak i w pierwszem doświadczeniu. Para wodna wytwarzana przez ogrzewanie dolnego dna kociołka skraplała się na górnem dnie oddając swe ciepło wrzącemu HNO_3 poprzez rozgrzaną ściankę, manometr zaś, wskazując ciśnienie panujące wewnątrz, służył jako wskaźnik temperatury. Okazało się, że już przy ciśnieniu około 16 *atm* kwas wrze bez rozkładu, żelazo zaś stanowiące dno naczynia do odparowywania nie ulega nagryzaniu.

Dalsza praca nad tym problemem szła w kierunku ustalenia warunków i wykonania aparatury do ciągłego ruchu. Odpowiednie opisy w patentach polskich brzmią następująco[40]):

„Znane są trudności przy odparowywaniu cieczy, nagryzających metale, jak np. kwasów azotowego, solnego lub t. p., szczególnie wtedy, gdy chodzi o duże powierzchnie ogrzewające, jakie są potrzebne przy produkcji na większą skalę. Niniejszy wynalazek ma na celu umożliwienie technicznego prowadzenia procesu podgęszczania wzgl. odparowywania takich cieczy przy użyciu powierzchni metalowych, jak np. zwyczajnego żelaza, nie dopuszczając do niszczenia materjału przez gryzące działanie cieczy kwaśnych.

Doświadczenie wykazało, że wystarczy powierzchnię, bezpośrednio z cieczą odparowywaną lub z jej mokremi parami się stykającą, utrzymywać stale i we wszystkich jej punktach w temperaturze stosunkowo niewiele wyższej od temperatury wrzenia danej cieczy, by metal, np. żelazo, nie ulegał nagryzaniu przez ciecz, np. przez kwas azotowy. Ażeby to stałe utrzymywanie wszystkich punktów powierzchni metalicznej, będącej w zetknięciu z cieczą odparowywaną, w temperaturze wyższej było możliwe, musi pobieranie ciepła z ośrodka ogrzewającego przez powierzchnię ogrzewaną odbywać się tak szybko, by ta ilość ciepła, którą maksymalnie może pobierać ciecz odparowywana przy swem najenergiczniejszem wrzeniu, była dostatecznie uzupełniana przez ciepło doprowadzane przez ścianki metalowe aparatu. Przeważnie przy praktycznych przykładach, współczynnik szybkości pobierania ciepła przez metal jest znacznie mniejszy od współczynnika szybkości oddawania ciepła wrzącej cieczy, jak to ma miejsce np. przy ogrzewaniu gazami spalenia. Chcąc więc umożliwić dostatecznie szybkie pobieranie ciepła przez ściany metalu, byłoby się zmuszonym utrzymywać ośrodek ogrzewający na bardzo wysokiej temperaturze; taki jednak sposób ogrzewania byłby nadzwyczaj nieekonomiczny. Natomiast przez użycie wielokrotnie większej powierzchni metalu, pobierającej ciepło z ośrodka ogrzewającego, niż powierzchnia bezpośrednio oddająca ciepło cieczy odparowywanej i przy zastosowaniu dostatecznie grubych ścianek aparatu, jest możność ,także przy niższej temperaturze ośrodka ogrzewającego, doprowadzać przez ścianki aparatu tyle ciepła do powierzchni, oddającej ciepło cieczy odparowywanej, by temperatura tej powierzchni we wszystkich jej punktach była stale wyższa od temperatury wrzenia danej cieczy.

Następujący przykład wyjaśni istotę nowej metody: jeżeli do odparowywania cieczy użyje się poziomej lub nieco nachylonej rury żelaznej o wewnętrznej średnicy 100 *mm*, a grubości ścianek 15 *mm*, do której, na jednym jej końcu, doprowadza się ze stosowną szybkością rozcieńczony kwas, np. azotowy tak, aby ciecz płynęła wzdłuż rury wąskim strumieniem, zajmującym maksymalnie np. 30*mm* jej obwodu wewnętrznego, przyczem cała zewnętrzna powierzchnia rury będzie ogrzewana gazami spalenia, to wówczas, dzięki metalicznemu przewodnictwu ciepła całego obwo-

[39]) Roczniki Chem. 6, 321, (1926).

[40]) Pat. polski 1647. „Metoda pozwalająca na odparowywanie w aparatach metalowych cieczy nagryzających metale". 1921.

du rury, można doprowadzić do cieczy w jednostce czasu dziesięć więcej razy ciepła, niż wtedy, gdyby tym samym ośrodkiem, o takiej samej temperaturze, ogrzewano tylko tę część ścianek rury, która bezpośrednio styka się z cieczą. Wymieniona grubość ścianek 15 *mm* okazała się wystarczająca dla podanego przykładu. Przy użyciu innych metali, o lepszem przewodnictwie cieplnem od żelaza, grubość ścianek może być odpowiednio mniejsza.

Przy odparowywaniu kwasów takich, jak azotowy, solny, których temperatury wrzenia nie leżą wysoko, korzystnem jest używać, jako ośrodka ogrzewającego, pary wodnej pod ciśnieniem. Wobec tego, że spółczynnik oddawania ciepła ściankom aparatu zapomocą skraplającej się pary jest wysoki, stosunek powierzchni pobierającej ciepło do powierzchni bezpośrednio oddającej ciepło cieczy odparowywanej, może być mniejszy, niż w przypadku zastosowania gazów spalenia. O ile więc opisaną wyżej rurę żelazną otoczy się całkowicie płaszczem do ogrzewania parą pod ciśnieniem, to przy tych samych jej wymiarach tak co do średnicy, jak i długości, sprawność aparatu będzie większa, aniżeli w przypadku poprzednim, przy ogrzewaniu gazami spalenia.

Spółczynnik przechodzenia ciepła od ścianki metalicznej do cieczy wrzącej jest bardzo wysoki. W literaturze technicznej bywa podawana liczba 6000 *kal* na godzinę, na 1 m^2 powierzchni zetknięcia i 1^0 różnicy temperatur, a przy bardzo energicznem wrzeniu liczba ta zapewne jest jeszcze wyższa. W opisywanej metodzie, przy której różnica temperatur powierzchni metalicznej i cieczy odparowywanej wynosić może we wszystkich jej punktach 10^0C, a nawet więcej, a to celem uniknięcia szkodliwego nagryzania ścianek aparatu, 1 m^2 powierzchni stykającej się z cieczą może oddawać tej cieczy w godzinie około 60 000 *kal.* Takie ilości ciepła wywołują wrzenie wysoce energiczne. Gdy zależy na trochę spokojniejszem wrzeniu, wystarczy, jak to wykazało doświadczenie, pokryć powierzchnię, oddającą ciepło cieczy odparowywanej, cienką warstwą osadu nierozpuszczalnego lub mało w danej cieczy rozpuszczalnego. Wtedy, pomimo dużej porowatości tego osadu i niejednolitego jego rozmieszczenia, spółczynnik przechodzenia ciepła może być znacznie zmniejszony, a tem samem i samo wrzenie może odbywać się spokojniej. Skutkiem tego jest możność czy to zmniejszenia stosunku wielkości powierzchni nagrzewanej do powierzchni oddającej ciepło, czy to obniżenia temperatury ośrodka ogrzewającego. Osad, nadający się do tego celu, powinien mieć w pewnej, chociażby małej mierze, zdolność adhezji do metalicznej powierzchni aparatu, gdyż w przeciwnym razie proces wrzenia będzie go ustawicznie odrywać od ścian metalu. Dla odparowywania rozcieńczonego kwasu azotowego, taką cienką warstwę osadu mogą tworzyć np. tlenki żelaza, dla kwasu solnego, np. związki krzemowe, dla kwasu siarkowego — siarczany ziem alkalicznych lub t. p.

Opisana metoda nietylko umożliwia odparowywanie cieczy, nagryzających metale, w aparatach metalowych, lecz ma prócz tego jeszcze inne zalety. Pozwala ona na ciągłość procesu parowania, co jest konieczne przy koncentrowaniu takich cieczy zapomocą kolumn deflegmacyjnych, zasilanych parami danych cieczy. Metoda wymaga aparatów o stosunkowo niewielkich wymiarach. Wkońcu sposób ten pozwala otrzymywać parę suchą, pomimo gwałtownego wrzenia cieczy, zwłaszcza przy użyciu aparatu w formie długiej rury, której wewnętrzne ścianki, nieprzykryte cieczą, osuszają parę z porwanych cząstek płynu. Ta forma aparatu umożliwia też bardzo proste jego oczyszczanie z nielotnych zanieczyszczeń.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Metoda, pozwalająca na odparowywanie w aparatach metalowych cieczy, nagryzających metale, znamienna tem, że powierzchnia, do której doprowadza się ciepło, jest wielokrotnie większa, aniżeli powierzchnia bezpośrednio oddająca ciepło cieczy odparowywanej i to w takim stosunku, by ta ilość ciepła, którą maksymalnie może pobierać ciecz odparowywana, była dostatecznie uzupełniana przez ciepło, doprowadzane przez ścianki metalowe aparatu, a to wszystko w tym celu, aby powierzchnia stykająca się bezpośrednio z cieczą lub z jej mokrą parą, miała we wszystkich swych punktach stale temperaturę wyższą od temperatury wrzenia danej cieczy.

2. Metoda według zastrzeżenia 1, znamienna tem, że powierzchnię oddającą ciepło cieczy odparowywanej pokrywa się częściowo cienką warstwą osadu nierozpuszczalnego lub mało rozpuszczalnego w danej cieczy, a to celem zmniejszenia szybkości oddawania ciepła cieczy parującej i związanego z tem obniżenia gwałtowności wrzenia, a tem samem czy to zmniejszenie stosunku wielkości powierzchni nagrzewanej do powierzchni oddającej ciepło, czy to obniżenia temperatury ośrodka ogrzewającego".

Następny patent rozszerza metodę powyżej rozwiniętą[41]).

„Odparowywanie lub podgęszczanie w urządzeniach metalowych cieczy nagryzających te metale jest możliwe wówczas, gdy powierzchnia metaliczna, stykająca się z cieczą, będzie miała we wszystkich swych punktach

[41]) Pat. polski 1918. (1924).

stale temperaturę wyższą od temperatury wrzenia danej cieczy. Na tej podstawie opiera się np. metoda I. Mościckiego według patentu Nr. 1647. W metodzie owej przez zastosowanie wielokrotnie większej powierzchni pobierającej ciepło, niż powierzchnia bezpośrednio oddająca ciepło do odparowywanej cieczy, i przez użycie dostatecznie grubych ścian aparatu uzyskano warunki umożliwiające odparowywanie np. kwasów mineralnych w naczyniach żelaznych ogrzewanych gazami spalenia. Wówczas bowiem ciepło pobierane przez grube ścianki na dużych powierzchniach, przechodzi do cieczy na powierzchniach znacznie mniejszych tak, że powierzchnie, oddające ciepło, można utrzymać stosunkowo łatwo w każdem miejscu w temperaturze wyższej od temperatury wrzenia cieczy. Okazało się jednak, że przy użyciu, jako środka ogrzewającego, pary wodnej pod ciśnieniem, stosowanie tego sposobu natrafia na trudności, gdyż przy temperaturach odpowiadających technicznie łatwo dostępnemu ciśnieniu pary wodnej, t. j. ciśnieniu 15 — 18 *atm*, trudno uniknąć nagryzania metalu przez ciecz żrącą, np. przez kwas azotowy. Przy doprowadzaniu bowiem świeżych ilości zimnego kwasu na metaliczne powierzchnie ogrzewane parą wodną, ta zimna ciecz ochładza owe powierzchnie zbyt szybko, tak że nie można nadążyć z doprowadzaniem ciepła, celem utrzymania w każdem miejscu powierzchni oddającej ciepło w temperaturze wyższej od punktu wrzenia odparowywanej cieczy. Aby uniknąć wówczas nagryzania metalu, można wprowadzać do aparatu kwas azotowy już podgrzany, sposób ten jednak nie jest praktyczny, gdyż i samo podgrzewanie dużych ilości kwasu atakującego metale jest równie trudne do przeprowadzenia w technice, jak i odparowywanie takiego kwasu.

Niniejszy wynalazek umożliwia w sposób nadający się do wykonania na skalę techniczną odparowywanie kwasów i tym podobnych cieczy nagryzających metale w aparatach metalowych ogrzewanych parą wodną, której ciśnienie nie przewyższa nawet 15 *atm*. Polega on na tem, że w tem miejscu, w którem doprowadza się do aparatu strumień cieczy odparowywanej utrzymuje się taką ilość cieczy w stanie wrzenia, by świeżo doprowadzona ciecz, zanim jeszcze zetknie się z ścianami ogrzewającemi, ogrzała się dostatecznie przez zmieszanie z cieczą wrzącą.

Jako przykład zastosowania tej metody może służyć poniższy opis. Odnośny aparat składa się np. z grubościennej rury żelaznej bardzo lekko nachylonej do poziomu, ogrzewanej zewnętrznie parą wodną i w tym celu otoczonej płaszczem, do którego doprowadza się stale parę wodną pod ciśnieniem. U wyżej położonego końca rury, w miejscu, w którem doprowadza się do aparatu strumień rozcieńczonego kwasu azotowego, znajduje się silniejsze wklęśnięcie cylindryczne, w formie małego zbiornika, którego część ścian jest wyłożona od strony wewnętrznej materjałem kwasotrwałym, źle ciepło przewodzącym tak, że głównie tylko części odkryte stykają się z cieczą i szybko oddają jej ciepło. Kwasotrwała wyściółka nie potrzebuje szczelnie przylegać do ścian zbiornika, gdyż szczeliny między wyściółką a ścianami są wypełnione parami kwasu azotowego, które nie dopuszczają tam płynnego kwasu; zatem przechodzenie ciepła od ścian aparatu do cieczy odbywa się głównie na powierzchni nieprzykrytej kwasotrwałą wyściółką. Strumień stale doprowadzanego kwasu azotowego dopływa do cieczy wrzącej w zbiorniku i zanim zetknie się z ścianami naczynia ogrzewa się do temperatury wrzenia, wskutek czego nie może zachodzić miejscowe zetknięcie się ścian metalowych z zimnym kwasem, tak, że w tych warunkach kwas nie powoduje korozji ścian naczynia. Pary kwasu wraz z porwanemi ewentualnie kroplami cieczy uchodzą rurą do dalszej przeróbki. Ponieważ również rura w każdem swem miejscu posiada temperaturę wyższą od punktu wrzenia kwasu, przeto i tam nie może nastąpić korozja żelaza. Ogrzewanie aparatu odbywa się zapomocą pary wodnej pod ciśnieniem. Aby uzyskać możliwie największą szybkość oddawania ciepła przez parę wodną ścianom aparatu, należy od strony bezpośredniego zetknięcia się ścian z parą wodną nadać powierzchni tych ścian taki kształt, aby skraplająca się na nich woda mogła jak najszybciej ociekać. Te szybko ociekające skropliny mogą bezpośrednio zasilać rezerwoar, w którym wytwarza się parę wodną pod ciśnieniem, służącą do ogrzewania aparatu.

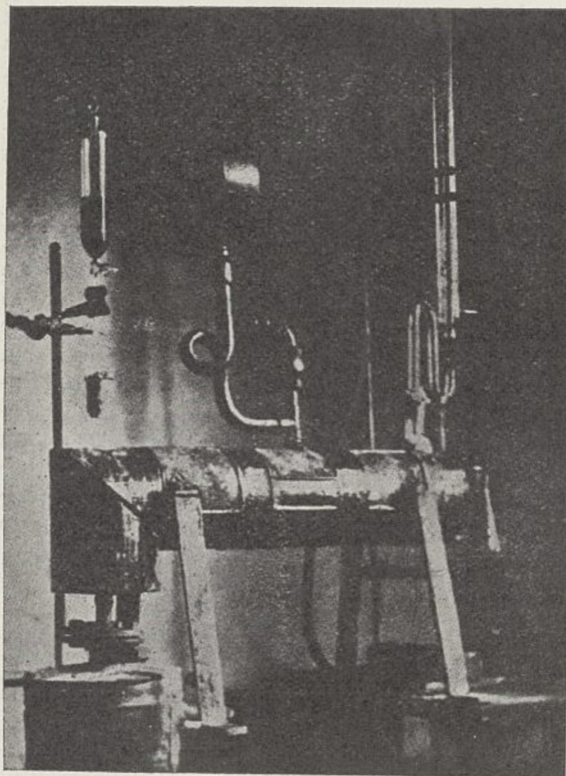
Zalety tej metody polegają na umożliwieniu stosowania, jako środka ogrzewającego, pary wodnej. Sposób ten pozwala zatem na doprowadzanie dużych ilości ciepła do powierzchni, stykających się z odparowywaną cieczą, i to w sposób zupełnie równomierny. Dzięki temu, metoda ta posiada wyższość nad sposobami, stosującemi ogrzewanie, np. zapomocą gazów spalenia.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Metoda odparowywania w urządzeniach metalowych cieczy nagryzających te metale zapomocą utrzymywania powierzchni, stykających się z cieczą odparowywaną w temperaturze przewyższającej temperaturę wrzenia danej cieczy, znamienna tem, że ogrzewanie odbywa się zapomocą pary wodnej pod ciśnieniem, przyczem w tem miejscu, w którem doprowadza się do aparatu strumień cieczy odparowywanej, utrzymuje się taką ilość cieczy w stanie wrzenia, by świeżo

doprowadzana ciecz, zanim zetknie się z ścianami ogrzewającemi, ogrzała się dostatecznie przez zmieszanie się z cieczą wrzącą.

2. Metoda według zastrzeżenia 1, znamienna tem, że w tem miejscu, gdzie utrzymuje się większą ilość cieczy w stanie wrzenia, powierzchnie oddające ciepło są częściowo wyłożone materjałem kwasotrwałym, źle ciepło przewodzącym".



Rycina 55.
Aparatura doświadczalna do odparowania kwasu azotowego z powierzchni metalowej.

Rycina 55 przedstawia doświadczalną aparaturę, użytą do wykonywania eksperymentów, mających wykazać możliwość praktycznego zastosowania pomysłów zawartych w wyżej przytoczonych patentach.

W zasadzie cała instalacja składała się z trzech części: kociołka do wytwarzania pary wodnej, grubościennej rury żelaznej i płaszcza parowego z manometrem.

Działanie całego tego urządzenia było następujące:

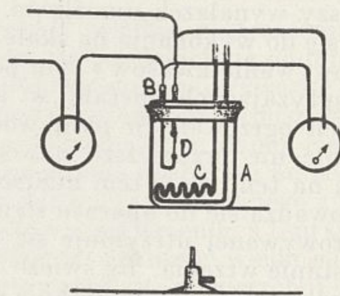
Para wodna wytwarzana w kociołku, widocznym na fotografji u dołu po lewej stronie, przechodziła krótkim przewodem do płaszcza parowego. Płaszcz parowy stanowił poziomy, izolowany od zewnątrz, walec z blachy żelaznej. Wewnątrz płaszcza parowego znajdowała się umocowana w położeniu lekko w jedną stronę nachylona grubościenna rura żelazna. Para wodna obmywała ze wszystkich stron rurę wewnętrzną, skraplając się na jej zewnętrznej powierzchni i oddając przez to ciepło jej ścianom. Skroplona w ten sposób para wodna spływała z powrotem do kociołka. Do mierzenia ciśnienia i stąd temperatury pary ogrzewającej, umocowany był w płaszczu parowym manometr. Odparowanie kwasu azotowego odbywało się w wewnętrznej grubościennej rurze żelaznej, której obydwa końce, wygięte ku górze, były szczelnie przyszwejsowane do otworów wykonanych w górnej części płaszcza parowego. Do wyżej położonego otworu z lewej strony był umocowany szklany rozdzielacz zawierający kwas azotowy. W drugim otworze umocowana była wygięta rurka szklana połączona z chłodnicą zwrotną. Dystylat po skropleniu w chłodnicy spływał rurką szklaną do naczynia z zamknięciem hydraulicznem. W ten sposób wewnątrz rury panowało ciśnienie nie wyższe od atmosferycznego.

Doświadczenia wykonane na tym aparacie wykazały możliwość dystylacji rozcieńczonego kwasu azotowego bez rozkładu z naczyń żelaznych przy użyciu pary wodnej pod ciśnieniem jako medjum ogrzewającego

Z dalszych badań nad zjawiskiem Leidenfrost'a, mających już na celu nie zastosowanie praktyczne, ale jedynie naukowe wyjaśnienie przyczyn tego ciekawego fenomenu, należy w tem miejscu wymienić szereg eksperymentów wykonanych parę lat później, na zupełnie odmiennej i oryginalnie pomyślanej aparaturze.

Sposób podejścia do tego tematu, zaprojektowana aparatura, oraz postawiona w rezultacie hipoteza są bardzo interesujące i nawskroś oryginalne.

Rycina 56 przedstawia aparaturę, jaką zastosowano w tych pomiarach. A stanowi zlewkę szklaną pojemności około 1 — 2 *l*, zam-



Rycina 56.
A — zlewka; B — rurki doprowadzające prąd; C — chłodnica; D — drucik.

kniętą od góry korkiem, w którym umocowane są dwie rurki B oraz chłodnica wodna C. Pomiędzy zatopionemi końcami rurek B znajduje się drucik D, który poprzez rtęć wypełniającą obie rurki może mieć połączenie elektryczne w zewnętrzną aparaturą. Tempera-

turę cieczy reguluje się palnikiem ogrzewającym zlewkę od spodu i szybkością przepływu zimnej wody w chłodnicy, znajdującej się wewnątrz zlewki. Początkowo, aby otrzymać jednostajną temperaturę cieczy w całej jej masie, stosowano mieszadło mechaniczne, później jednak wobec tego, że, jak to zostało stwierdzone doświadczalnie, graniczna temperatura zwilżania jest niezależna od temperatury cieczy, dalsze oznaczenia przeprowadzono w cieczach wrzących. W ten bowiem sposób bez użycia mieszadła można mieć gwarancję jednostajnej temperatury w całym układzie. Badania nad zjawiskiem Leidenfrost'a zostały przeprowadzone dla różnych cieczy i różnych metali. Tak więc zmieniano zarówno ciecz w zlewce A, jak i drucik D. W badaniach tych chodziło w pierwszym rzędzie o ustalenie najniższej temperatury, przy której dla danej cieczy i drucika z danego metalu zjawisko Leidenfrost'a już zachodzi. W tym celu, po napełnieniu zlewki odpowiednią cieczą i ustaleniu jej temperatury, przepuszczano prąd elektryczny przez drucik zanurzony w cieczy. Jednocześnie określano temperaturę drucika, oznaczając wielkość jego oporu ohmowego. W miarę przepuszczania większej ilości prądu rosła i jego temperatura. Ciepło Joul'a było stałe prawie równomiernie przenoszone z drucika do cieczy. Taki stan mógł trwać tak długo, dopóki ciecz zwilżała drucik. Z chwilą jednak, gdy zaczynało występować zjawisko Leidenfrost'a, ciepło nie mogło przechodzić już tak prędko do cieczy, jak poprzednio, temperatura drucika gwałtownie się podnosiła i najczęściej drucik się przepalał. Prowadząc takie doświadczenie z dostateczną powolnością, t. zn. zwiększając powoli natężenie prądu, można było dość łatwo określić graniczne natężenie prądu(a zatem i graniczną temperaturę drucika), powyżej którego następował gwałtowny wzrost jego oporu ohmowego przy jednoczesnem rozżarzeniu drucika albo też i jego przepaleniu. W ten sposób zostały określone „graniczne temperatury zwilżania" dla następujących metali w wodzie: *Pt*, *Fe*, *Ag*, *Ni*, *Cu* i *Pb* (tablica II) oraz dla następujących cieczy w

TABLICA II.
Graniczne temperatury zwilżania różnych metali w wodzie.

Metal	Temperatura w stopn. C
Platyna czerniona	129,5
Platyna	130
Żelazo	132
Srebro	139
Nikiel	145
Miedź	147,5
Ołów	157

stosunku do platyny: alkohol metylowy, alkohol etylowy, alkohol izo-amylowy, eter etylowy, benzen, toluen, ksylen, aceton, octan etylowy, czterochlorek węgla i dwusiarczek węgla (tablica III).

TABLICA III.
Graniczne temperatury zwilżania i wyliczone ciśnienia adsorbcyjne niektórych cieczy na powierzchni platyny.

Ciecz	T wrzenia	Graniczna temperatura zwilżania w stopn. C	Ciśnienie adsorbcyjne wyliczone w *mm Hg*
Woda	99	130	1304
Alkohol metylowy	64,7	94	1350
Alkohol etylowy	78	103	1131
Alkohol izoamylowy	131	159	1062
Eter etylowy	34,5	68	1445
Benzen	81	128	1976
Toluen	111	160	1900
Ksylen	139	188	1718
Aceton	56	83	1041
Octan etylowy	77	106	1042
Czterochlorek węgla	77	124,5	1968
Dwusiarczek węgla	47	90	1929

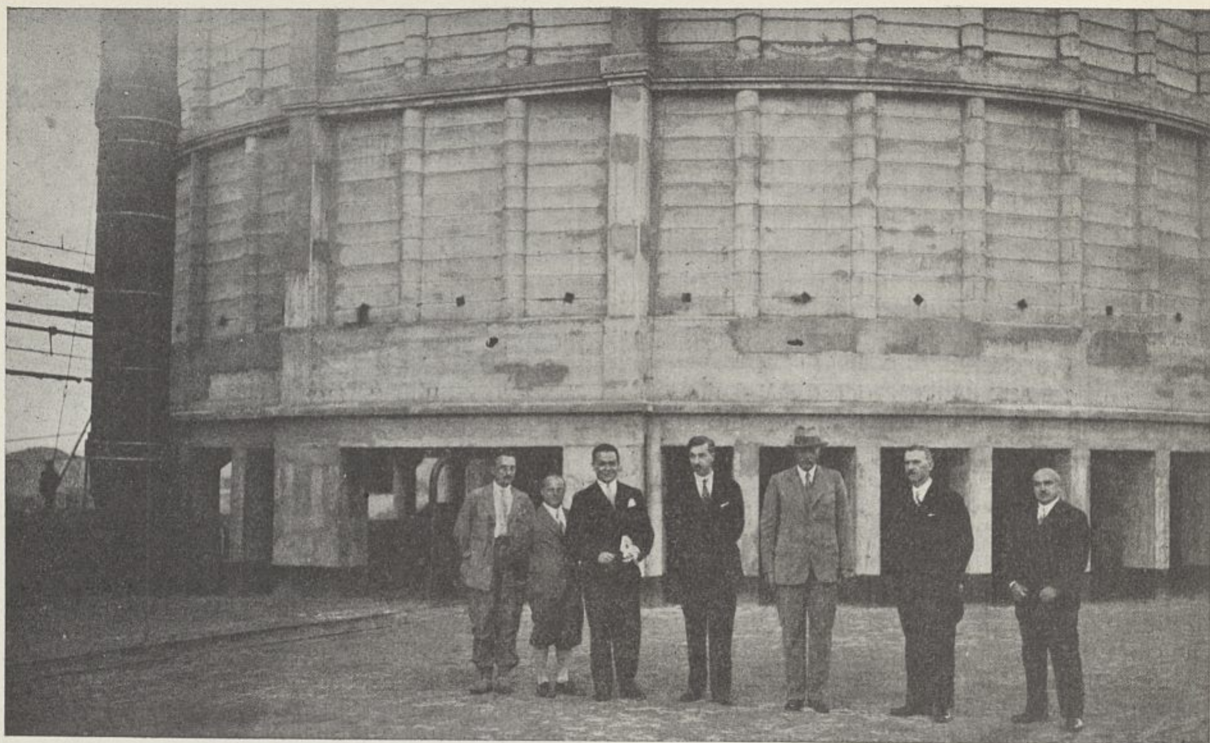
Na podstawie tych doświadczeń zostało wprowadzone pojęcie „ciśnienia adsorbcyjnego, przez które rozumie się ciśnienie wywołane przez powierzchnię metalu na cząsteczki cieczy bezpośrednio do metalu przylegające. W warstewce przylegającej do metalu ciecz znajduje się pod owem ciśnieniem adsorbcyjnem, powiększonem o ciśnienie atmosferyczne działające na całą masę cieczy. Wskutek tych ciśnień temperatura wrzenia cieczy w warstewce zaadsorbowanej jest wyższa od temperatury całej masy płynu. Graniczna temperatura zwilżania jest właśnie identyczna z temperaturą wrzenia w warstewce przylegającej do metalu; gdy powierzchnia metalu osiągnie ową graniczną temperaturę, powstaje na niej warstewka pary danej cieczy i ona izoluje metal od zwilżania przez ciecz"[42]).

Jednoczesne wytwarzanie HNO_3 i H_2SO_4.

Doskonałe orjentowanie się i opanowanie spraw związanych z otrzymywaniem i koncentracją kwasu azotowego pozwoliły Panu Prezydentowi zwrócić uwagę na jeszcze jedno źródło związanego azotu, które dotychczas zupełnie nie było brane w rachubę.

Pan Prezydent stwierdził mianowicie, że temperatura płomienia w normalnem palenisku pyłowem, używanem np. do kotłów pa-

[42]) I. Mościcki, J. Broder. Roczniki Chem. **6**, 321, (1926).



Rycina 57.
Pan Prezydent Mościcki w Mościcach.

rowych, nie przekracza naogół 1300°. Jednakże znacznie wyższą temperaturę możnaby uzyskać w płomieniu zwykłego palnika pyłowego przez użycie ogrzanego powietrza. Im wyższą będziemy mieli temperaturę powietrza do spalania, tem wyższą będzie temperatura płomienia pyłowego.

Biorąc ten czynnik pod uwagę, opracował Pan Prezydent aparaturę, która przekształca zwykłe pyłowe palenisko kotła parowego w urządzenie do jednoczesnego wytwarzania z azotu atmosferycznego tlenków azotu, odpowiednich do produkcji kwasu azotowego, oraz z siarki obecnej w węglu — bezwodnika siarkowego, nadającego się do przeróbki na kwas siarkowy. Podkreślić przytem należy, że funkcjonowanie kotła parowego, jako urządzenia do wytwarzania pary wodnej, nie ulega przytem żadnemu odchyleniu.

Metoda Pana Prezydenta opiera się w zasadzie na równoczesnem zastosowaniu trzech czynników, a mianowicie: użyciu jako materjału opałowego węgla lub koksu o pewnej zawartości siarki, zastosowaniu ogrzanego do wysokiej temperatury powietrza potrzebnego do spalania, oraz na gwałtownem oziębieniu końca płomienia, uzyskanego na palniku pyłowym.

Przez użycie materjału opałowego (np. sproszkowanego węgla, koksu lub półkoksu), zawierającego obok węgla pewne ilości siarki, uzyskuje się w gazach spalenia SO_2, który w nadmiarze powietrza w obecności tlenków azotu przechodzi w SO_3.

Temperatura, jaką uzyskuje się w tych warunkach przez zastosowanie podgrzanego powietrza, jest dostatecznie wysoka, by w niej mogła zachodzić z dobrą wydajnością reakcja utleniania azotu do NO.

Koncentracja, otrzymanego z azotu i tlenu w tej temperaturze, tlenku azotu jest już dostatecznie duża, by można było mówić o ekonomicznem jego wykorzystaniu. Aby uniknąć rozkładu NO, utworzonego w wysokiej temperaturze płomienia, należy możliwie szybko gazy spalinowe oziębić do temperatury, w której szybkość rozkładu jest możliwie mała. Praktycznie rzecz biorąc, oziębienie do 800° — 1000° jest zupełnie dostateczne, by rozkład NO można było przyjąć za równy zeru.

Aby zwiększyć stężenie SO_2 w gazach spalinowych, można do pyłu węglowego dodać w postaci sproszkowanej pewne ilości siarki lub jej związków np. gipsu.

Pan Prezydent w następujący sposób rozwija swoją myśl jednoczesnego otrzymywania HNO_3 i H_2SO_4 na zwykłem palenisku pyłowem, dając następujący opis patentu polskiego[43]):

„Niniejszy wynalazek ma na celu jednoczesne otrzymywanie kwasów azotowego i

[43]) Pat. polski 3542 (1922). Metoda i urządzenie do jednoczesnej produkcji kwasów azotowego i siarkowego.

siarkowego z materjałów, zawierających węgiel i siarkę. Polega on na użyciu pyłu koksowego, półkoksowego albo wogóle sproszkowanego materjału, zawierającego głównie węgiel obok pewnych ilości siarki. Pył ten, spalając się w nadmiarze powietrza, ogrzanego uprzednio do wysokiej temperatury od 500° do 1000° i wyżej, daje płomień o temperaturze wyższej nad 2000°, w której, jak to wykazały doświadczenia, przechodzi reakcja utlenienia azotu z dostateczną szybkością, a koncentracja tlenków azotu w gazach spalania jest tak wysoka, że umożliwia ekonomiczną produkcję kwasu azotowego. Aby uniknąć rozkładu utworzonych w płomieniu tlenków, jest rzeczą konieczną gazy spalania natychmiast gwałtownie ochłodzić do temperatury, w której szybkość rozkładu tlenków azotu jest dostatecznie mała. Ochłodzone gazy reakcji, w których skład wchodzą obok bezwodnika kwasu węglowego, bezwodnik siarkawy i tlenki azotu, odprowadza się do urządzeń absorbcyjnych, gdzie otrzymuje się wodny roztwór kwasów azotowego i siarkowego.

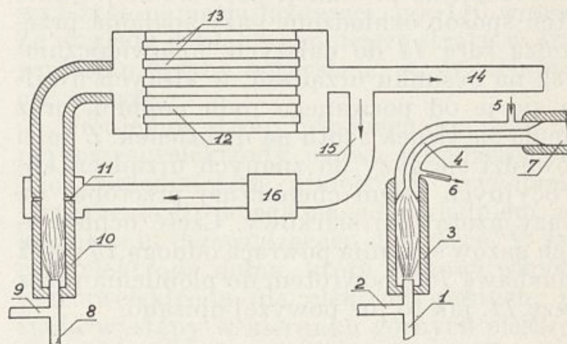
Gwałtowne ochłodzenie gazów spalenia można wykonać albo przez wprowadzenie końca płomienia do metalowej kapilary chłodzonej np. wodą albo innemi sposobami. Bardzo odpowiednim sposobem okazało się doprowadzenie pewnej części gazów spalania z powrotem w pobliże końca płomienia, po stosownem zużytkowaniu zawartej w nich początkowo energji cieplnej na ogrzewanie np. kotłów parowych i t. p. urządzeń. W ten sposób ochładza się gwałtownie koniec płomienia do temperatury, w której reakcja rozkładu tlenków azotu przebiega praktycznie bardzo powoli, unikając tem samem rozcieńczenia gazów reakcji. Dopiero nadmiar wciąż przybywających gazów spalania odprowadza się do dalszych urządzeń, w których następuje ich dalsze ochłodzenie, utlenienie na dwutlenek oraz uwolnienie od pyłu, poczem poddaje się je chemicznej przeróbce np. w wieżach reakcyjnych.

Celem ewentualnego zwiększenia równoczesnej produkcji kwasu siarkowego, można umyślnie domieszać do pyłu materjału węglowego stosowną ilość siarki, względnie materjałów siarkę zawierających, albo jej połączeń. Tym sposobem można też zużytkować równocześnie siarkowodór, otrzymywany np. przez przemianę gipsu, w którego atmosferze zawieszony pył węglowy doprowadza się do palnika.

Niekiedy może okazać się korzystnem doprowadzanie połączeń siarki, potrzebnych do zwiększenia ilości kwasu siarkowego, nie do pyłu węglowego ale do powietrza, służącego do spalenia, i to albo przed jego podgrzaniem do wysokiej, wymaganej przez reakcję temperatury, albo też po podgrzaniu. Dzięki temu, że metoda niniejsza pozwala otrzymywać równocześnie tlenki azotu, potrzebne następnie jako przenośnik tlenu przy utlenianiu bezwodnika siarkawego na kwas siarkowy, jest w wielu razach wskazane doprowadzać do palnika węglowego odpowiednio ogrzane gazy, zawierające bezwodnik siarkawy, aby przez to otrzymać ich mieszaninę z tlenkami azotu, a zatem po ich absorbcji kwas siarkowy.

Niniejsza metoda oparta głównie na kombinacji trzech czynników t. j. na zastosowaniu pyłu materjału, zawierającego węgiel i siarkę, użyciu powietrza podgrzanego do wysokiej temperatury i na zastosowaniu gwałtownego oziębienia końca płomienia, stanowi zatem bardzo ekonomiczne zużycie energji naturalnego węgla kamiennego, względnie produktów jego przeróbki, jak koksu lub półkoksu, gdyż pozwala na uzyskanie cennych przetworów chemicznych, jak kwasów azotowego i siarkowego, przy równoczesnem całkowitem wyzyskaniu energji cieplnej, powstającej podczas spalania materjału węglowego, np. do opalania kotłów parowych, a w następstwie dającej się przemienić na energję mechaniczną, elektryczną i t. d. Użycie innych materjałów palnych, np. węglowodorów, nie jest przy tej metodzie wskazane, gdyż występujące wówczas w gazach spalania znaczne ilości pary wodnej, powodują po oziębieniu wydzielanie się bardzo rozcieńczonego kwasu azotowego, co czyni taki sposób postępowania mniej ekonomicznym.

Jako przykłady urządzeń, nadających się do wykonywania niniejszej metody, mogą służyć urządzenia przedstawione schematycznie na załączonych rysunkach. Fig. 1 (rycina 58) przedstawia przykład urządzenia do spalania pyłu materjału węglowego dla produkcji kwasów azotowego i siarkowego, przy chłodzeniu płomienia zapomocą metalowej kapilary.



Rycina 58.

1, 8 — przewód doprowadzający pył węglowy; *2, 9* — przewód doprowadzający ogrzane powietrze; *3* i *10* — rura płomienna; *4* — kapilara chłodząca; *5* i *6* — przewody doprowadzające i odprowadzające wodę chłodzącą; *7* i *14* — dalsze nieuwidocznione na rysunku urządzenia kotła parowego; *11* — dysze; *12* — część kotła parowego; *13* — rurki płomienne; *15* — kanał; *16* — dmuchawa.

Składa się ono z palnika dowolnie np. pionowo lub poziomo ustawionego. Do palnika tego rurą *1* doprowadza się rozpylony materjał palny, zawierający obok węgla ewentualną domieszkę siarki lub jej połączeń, zaś przez rurę *2* wprowadza się powietrze podgrzane do wysokiej temperatury z ewentualną domieszką gazów, zawierających np. bezwodnik siarkawy. Powstający płomień zajmuje część rury płomiennej *3*, a jego koniec wchodzi w otwór metalowej kapilary *4* chłodzonej wodą, dopływającą do płaszcza kapilary rurą *5*, a odpływającą przez rurę *6*. Ochłodzone częściowo gazy reakcji uchodzą kapilarą do dalszych urządzeń przez rurę *7*, oddając pośrednio swe ciepło ścianom lub t. p. urządzeniom, a następnie przechodzą przez komory dla usunięcia pyłu i dostają się do urządzeń absorbcyjnych w celu chemicznej przeróbki.

Na Fig. 2 (rycina 58) również schematycznie przedstawiono urządzenie do spalania pyłu materjału węglowego, celem produkcji kwasów azotowego i siarkowego przy chłodzeniu płomienia zapomocą stosownie ochłodzonych gazów reakcyjnych. Materjał palny w postaci proszku wchodzi do palnika rurą *8*, a podgrzane powietrze rurą *9*. Wytworzony płomień zajmuje część rury *10*. Kierunek tego płomienia może być dowolny, np. pionowy lub poziomy. W pobliżu końca płomienia przez dyszę *11* umieszczoną stycznie na obwodzie rury płomiennej, doprowadza się część ochłodzonych gazów spalenia, powodując tem samem przez szybkie wymieszanie gazów płomienia z gazami oziębionemi gwałtowne obniżenie temperatury końca płomienia. Gazy spalania ochłodzone poniżej temperatury rozkładu tlenków azotu, można prowadzić teraz do urządzeń, mających na celu wyzyskanie ciepła w nich zawartego. W niniejszym przykładzie prowadzi się je przez rurki płomienne *13* kotła parowego *12*, zużywając ciepło gazów reakcji do produkcji pary wodnej. Silnie w ten sposób ochłodzone gazy spalania przechodzą rurą *14* do dalszych, nieuwidocznionych na rysunku urządzeń, w których uwalnia się je od porwanego pyłu popiołu, oraz utlenia się tlenek azotu na dwutlenek. Z kolei prowadzi się gazy do znanych urządzeń absorbcyjnych celem chemicznej przeróbki na kwasy azotowy i siarkowy. Część ochłodzonych gazów spalania powraca odnogą *15* przez dmuchawę *16* z powrotem do płomienia przez dyszę *11*, jak to już powyżej opisano.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Metoda jednoczesnej produkcji kwasów azotowego i siarkowego, znamienna tem, że pył koksowy, półkoksowy lub wogóle pył, zawierający węgiel oraz siarkę, spala się w nadmiarze powietrza ogrzanego do wysokiej temperatury, z jednoczesnem gwałtownem oziębieniem gazów spalania do temperatury, przy której szybkość rozkładu tlenków azotu jest dostatecznie mała, poczem gazy reakcji, po wyzyskaniu ciepła w nich zawartego, odprowadza się do urządzeń absorbcyjnych celem dalszej chemicznej przeróbki.

2. Metoda według zastrz. 1, znamienna tem, że celem gwałtownego oziębienia gazów spalania doprowadza się w pobliże końca płomienia węglowego część gazów reakcji, po stosownem zużytkowaniu ich energji cieplnej a nadmiar wytworzonych gazów odprowadza się do dalszego ochłodzenia i chemicznej przeróbki.

3. Metoda według zastrz. 1 i 2, znamienna tem, że celem zwiększenia produkcji kwasu siarkowego spala się pył materjału węglowego ze stosowną domieszką siarki, względnie materjałów siarkę zawierających lub jej połączeń.

4. Metoda według zastrz. 1, 2 i 3, znamienna tem, że do powietrza służącego do spalenia materjału węglowego doprowadza się stosowną ilość połączeń siarki.

5. Urządzenie do wykonywania metody według zastrz. 1, 3 i 4, znamienne tem, że do spalenia pyłu materjału zawierającego węgiel służy palnik umieszczony w rurze płomiennej, na końcu której znajduje się metalowa chłodzona kapilara, celem gwałtownego oziębienia gazów spalania".

Tak tedy mamy rozwiązane zagadnienie szybkiego chłodzenia gazów spalinowych przez użycie kapilary chłodzonej wodą, przyczem gazy opuszczające kapilarę chłodzącą powinny być kierowane do urządzeń kotła parowego, gdzie oddają swe ciepło, a stąd po przejściu przez komory odpylające zostają przesyłane do urządzeń absorbcyjnych, które będą wytwarzać z nich mieszaninę H_2SO_4 i HNO_3.

* * *

Jedną z najpiękniejszych kart działalności Pana Prezydenta nietylko w znaczeniu techniczno-przemysłowem, lecz i w znaczeniu ogólno-narodowem, jest utrzymanie w ruchu Fabryki Związków Azotowych w Chorzowie.

Niemcy przy ustępowaniu z Górnego Śląska zabrali z sobą cały szereg urządzeń fabrycznych, chcąc w ten sposób utrudnić uruchomienie poszczególnych zakładów przemysłowych. Jedynie z fabryką chorzowską, największą tego rodzaju, nie spieszyli się zbytnio, będąc przekonani, że polacy z takim kolosem przemysłowym i tak rady sobie nie dadzą, nie znają bowiem rozlicznych urządzeń specjalnych oraz metod fabrykacji, trzymanych przeważnie w tajemnicy, a zatem będą zmuszeni oddać im Chorzów dla dalszego prowadzenia. Jakże się jednak zawiedli, skoro natychmiast po formalnem oddaniu fabryki i wyjeździe

wszystkich głównych pracowników, zjawił się w Chorzowie z ramienia Rządu Polskiego Pan Prezydent i z przygotowanym zawczasu sztabem inżynierów i specjalistów, fabrykę odrazu uruchomił i umiejętnie poprowadził. Mało tego, Pan Prezydent Swoim bystrym umysłem nietylko szybko ogarnął całość przecież bardzo skomplikowanej produkcji, lecz w krótkim czasie zdołał dostrzec słabe strony niektórych urządzeń fabrycznych. Za Jego tedy inicjatywą i pod Jego kierunkiem wprowadza się szereg zmian i ulepszeń w technicznej stronie fabrykacji. Do jednej z ważniejszych zmian, należą ulepszenia konstrukcji pieców karbidowych, dzięki którym można było znacznie podnieść ich sprawność, jak i polepszyć jakość uzyskiwanego produktu.

Wadą do owego czasu stosowanych pieców karbidowych był płaski kształt dna. Skutkiem znacznie mniejszego przekroju elektrod górnych w porównaniu z dnem, stanowiącem wspólną przeciwelektrodę, linje wyładowania prądu elektrycznego rozpraszają się, powodując nierównomierny rozkład temperatur, co ostatecznie prowadzi do szybkiego zużycia kosztownych elektrod węglowych. Niezależnie od tego reakcja chemiczna tworzenia się węglika wapniowego przebiega w sposób nierównomierny, zwiększają się zatem również i straty energetyczne.

Ulepszenie, wprowadzone do pieców karbidowych przez Pana Prezydenta polega na odpowiedniem wykształceniu przewodzącego dna pieca, oraz na urządzeniu osobnych otworów dla spuszczania żelazo-krzemu tworzącego się zawsze w piecu w pewnych ilościach.

Tak więc dolna przeciwelektroda posiada trzy występy ku górze w kierunku elektrod górnych. Otwory wyciekowe dla stopionego węglika wapniowego znajdują się na wysokości górnej powierzchni występów dolnej przeciwelektrody, niżej zaś trochę, tuż przy dnie pieca, w rowkach między występami, znajdują się spusty dla żelazokrzemu.

Pan Prezydent w następujący sposób opisuje i ujmuje w formie patentu Swój pomysł[44]):

,,Przy obecnie rozpowszechnionych systemach elektrycznych pieców do wytwarzania węglika wapniowego stosuje się dno płaskie z przewodzącego materjału (węgiel retertowy, grafit), które stanowi wspólną dolną przeciwelektrodę. Przy przechodzeniu prądu z elektrod górnych do elektrody dolnej linje wyładowania tworzą, przy płaskiem dnie, kształt ściętego stożka względnie ostrosłupa, w zależności od tego, czy elektroda jest okrągła czy też prostokątna. Tak więc gęstość prądu w pobliżu elektrod górnych jest znacznie większa, niż w pobliżu dna; a ponieważ wysokość temperatury w danem miejscu jest zależna od gęstości prądu, więc i temperatury na przestrzeni między elektrodami górnemi a dnem są różne. Fakt ten jest niekorzystny przedewszystkiem z dwu względów:

1) różnice temperatur powodują, że reakcja chemiczna przebiega na przestrzeni między elektrodami górnemi a dnem różnorodnie, co szczególnie dla reakcyj, wymagających wąskich granic temperatury, jak przy produkcji węglika wapniowego, jest niekorzystne i powoduje bezużyteczne rozpraszanie prądu, pociągając za sobą straty energji elektrycznej;

2) dla otrzymania danej temperatury, jako przeciętnej, na przestrzeni między elektrodami górnemi a dnem, trzeba osiągnąć w samej elektrodzie odpowiednio wyższą temperaturę, a więc elektrodę odpowiednio wyżej obciążyć, co powoduje większe straty przy przewodzeniu (doprowadzeniu) energji elektrycznej i większe zużycie elektrod.

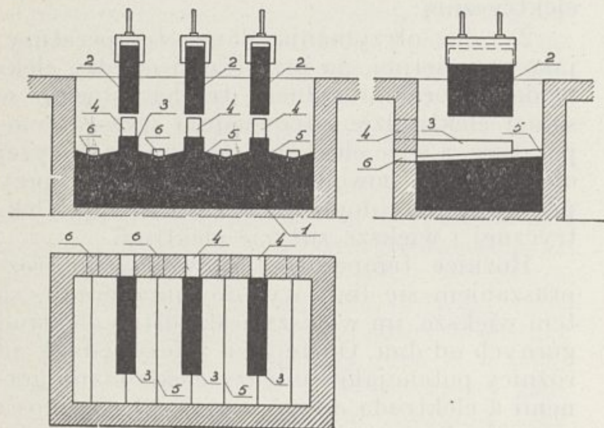
Różnice temperatur, spowodowane rozpraszaniem się linji wyładowania prądu, są tem większe, im większy jest odstęp elektrod górnych od dna. Odstęp ten zależy jednak od różnicy potencjałów między elektrodami górnemi a elektrodą dolną, a więc od wysokości napięcia doprowadzonego do pieca. Im większe więc napięcie się stosuje, tem większe rozproszenie, większe różnice temperatur i straty termiczne. Stąd znany związek między napięciem pieca a gęstością prądu na górnych elektrodach; przy zwiększaniu napięcia trzeba zwiększyć gęstość prądu na górnych elektrodach, aby temperaturę utrzymać na wymaganej wysokości. Ponieważ jednak gęstość prądu na górnych elektrodach ma granice oznaczone wytrzymałością materjału, z którego elektrody są zrobione, więc i wysokość napięcia jest ograniczona, tak, iż np. przy piecach do wytwarzania węglika wapniowego z elektrodami węglowemi nie spotyka się dotychczas wyższego napięcia fazowego, jak 110 woltów. Ze względu jednak na mniejsze straty w przewodzeniu byłoby korzystniej stosować napięcie wyższe.

Te ujemne strony płaskiego dna jako dolnej przeciwelektrody usuwa urządzenie, będące przedmiotem niniejszego wynalazku. Urządzenie to polega na odpowiedniem wykształceniu przewodzącego dna pieca. W tym celu elektroda dolna, która stanowi wspólną przeciwelektrodę dla elektrod górnych, posiada występy w kierunku górnych elektrod. Na poziomie górnej powierzchni wszystkich występów dolnej elektrody znajdują się w ścianie bocznej pieca otwory wyciekowe dla wypuszczania stopionego węglika wapniowego. Celem zaś oddzielnego odprowadzania żelazokrzemu znajdują się w ścianie pieca osobne otwory wyciekowe pomiędzy występami

[44]) Pat. polski 1555 (1923).

dolnej elektrody na niższych poziomach dna pieca.

Załączony szkic (rycina 59) stanowi jeden z przykładów urządzenia według niniejszego wynalazku. Jest to trójfazowy piec elektryczny do fabrykacji węglika wapniowego, posiadający elektrodę dolną z występami. Fig. 1 przedstawia przekrój podłużny, fig. 2 — poprzeczny, a fig. 3 — rzut poziomy pieca. Dno pieca *1* posiada naprzeciwko elektrod *2* występy *3*. Występy te mogą mieć kształt różny, w zależności od kształtu elektrod i innych



Rycina 59.
1 — wspólna przeciwelektroda; *2* — elektrody górne; *3* — występy elektrody dolnej; *4* — otwory spustowe dla węglika wapnia; *5* — pochyłe dno; *6* — otwory spustowe dla żelazokrzemu.

warunków. Mogą być wydłużone aż do ścian pieca, z jednej lub z obu stron, w zależności od tego, czy piec z jednej czy obu stron ma otwory wyciekowe. Wysokość występów *3* może być różna w zależności od napięcia pieca, przewodnictwa elektrycznego przerabianych surowców i innych czynników. W osiach elektrod, na wysokości występów *3* umieszczone są z jednej lub obu stron pieca, otwory wyciekowe *4*, służące do wypuszczania węglika wapniowego. Pomiędzy występami *3*, jak też między występami, a bocznemi ścianami pieca, jest dno pieca wykształcone w korytka *5*, lekko pochylone w stronę jednej lub obu podłużnych ścian pieca. U wylotów tych korytek znajdują się z jednej lub obu stron, w ścianach podłużnych otwory wyciekowe *6* do wypuszczania żelazokrzemu.

Powyżej opisane urządzenia mają cel następujący:

Na występach *3* skupiają się linje wyładowania prądu: w ten sposób gęstość prądu, a więc i temperatury, zmieniają się już bardzo nieznacznie na przestrzeni między elektrodą górną, a w ten sposób wykształconem dnem jako elektrodą dolną. Tak więc można usunąć wszystkie ujemne objawy, jakie występują przy płaskiem dnie. A więc: z powodu jednolitości temperatury reakcja przebiega jednolicie, wytworzony węglik wapniowy nie krzepnie na dnie z powodu zbyt niskiej temperatury, nie potrzeba nadmiernie obciążać elektrod dla osiągnięcia żądanej przeciętnej temperatury, wreszcie można zwiększyć odpowiednio odstęp elektrod górnych od dna czyli zwiększyć napięcie pieca, bez obawy nadmiernego rozproszenia prądu i spowodowanych tem strat energetycznych.

Z żelaza i krzemionki, zawartych w surowcach, tworzy się przy produkcji węglika wapniowego żelazokrzem, który w piecach dotychczas używanych albo wycieka razem z węglikiem wapniowym, psując w ten sposób produkt, albo jako bardzo ciekły w tych warunkach i wolno krzepnący wydobywa się dnem lub ścianami, niszcząc w ten sposób piec.

Otóż korytka *5* służą do zbierania żelazokrzemu, który otworami *6* może być wypuszczony. Tym sposobem nietylko usuwa się jednę z poważnych przeszkód w ruchu, jaką stanowi zbierający się w piecu żelazokrzem, lecz otrzymuje się w względnie czystej formie cenny produkt uboczny. To zabezpieczenie się przed ujemnem działaniem zbierającego się w piecu żelazokrzemu, pozwala na wytwarzanie go w większej ilości przez dodawanie do surowców żelaza, co działa korzystnie na czystość produktu przez strącenie pozostałej w nadmiarze krzemionki i może działać korzystnie na zużycie energji elektrycznej w piecu.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Piec elektryczny do wytwarzania węglika wapniowego sposobem ciągłym, tem znamienny, że elektroda dolna, która stanowi wspólną przeciwelektrodę dla elektrod górnych, posiada występy w kierunku górnych elektrod, a to celem uniknięcia bezużytecznego rozpraszania prądu.

2. Piec elektryczny według zastrz. 1, tem znamienny, że na poziomie górnej powierzchni każdego występu dolnej elektrody znajduje się w ścianie bocznej pieca otwór wyciekowy dla odpuszczania stopionego węglika wapniowego.

3. Piec elektryczny według zastrzeżenia 1 i 2, tem znamienny, że pomiędzy występami dolnej elektrody na niższych poziomach dna pieca znajdują się w ścianie pieca otwory wyciekowe dla wypuszczania stopionego żelazokrzemu".

W tak wykształconym piecu linje wyładowania prądu są skupione między elektrodami na małej przestrzeni, dając bardziej jednolitą temperaturę, a zatem pozwalają pracować z mniejszemi gęstościami prądowemi, co z kolei znacznie obniża zarówno straty energetyczne,

jak i zużycie samych elektrod węglowych. Tworzący się z żelaza i krzemionki, zawartych w surowcach, żelazokrzem spuszcza się osobno, uzyskując w ten sposób cenny produkt uboczny. To ostatnie urządzenie pozwala zatem jednocześnie otrzymać znacznie czystszy produkt główny t. j. węglik wapniowy.



Rycina 60.
Pan Prezydent w Chorzowie.
(Fotografja ze zbiorów p. inż. M. Godlewicza).

* * *

Z pośród całego szeregu mniejszych prac twórczych i pomysłów Pana Prezydenta w zakresie omawianego działu techniki, należy jeszcze przytoczyć aparaturę do odpędzania składników parowych z półpłynnych mas, oraz metodę i urządzenie do wykraplania amonjaku z par zawierających parę wodną.

Obydwa te problemy były ważne w swoim czasie dla powstającej wówczas fabryki „Azot" w Jaworznie. Jeden ze względu na proces zmydlania cyjanków, drugi na konieczność otrzymywania płynnego amonjaku.

Aparat do odpędzania i deflegmacji parowych składników z półpłynnych mas reakcyjnych sposobem ciągłym należy zaliczyć do tych ciekawych i szczęśliwych pomysłów Pana Prezydenta, których realizacja znalazła rozliczne zastosowania.

Aparat może być zbudowany bądź z jednego elementu, bądź też może stanowić urządzenie, utworzone z połączenia dwu — trzech lub więcej pojedyńczych elementów w taką lub inną całość. Urządzenie pomyślane jest przedewszystkiem tak, ażeby gwarantowało usunięcie trudności, jakie powstają, gdy mamy za zadanie odpędzenie gazowych lub parowych składników z półpłynnych, zawiesistych lub szlam zawierających mas reakcyjnych. Szczególnie dogodne są one wtedy, gdy któryś ze składników masy reakcyjnej występuje w silnem rozcieńczeniu.

Poszczególny element takiego aparatu w kształcie poziomej rury o specjalnym przekroju podzielony jest na szereg komór, utworzonych przez liczne tarcze osadzone na wspólnym obracającym się wale, przebiegającym wzdłuż całej długości rury. Fazę gazową prowadzi się w przeciwprądzie z płynną masą reakcyjną, zawierającą składnik w stanie stałym. Otwór odpływowy umieszczony jest w ten sposób, ażeby aparat był stale napełniony tylko do połowy. Ponadto nadaje się rurze taki przekrój, ażeby umożliwić wędrówkę gazów lub par w przeciwprądzie do masy reakcyjnej, bez konieczności przebijania się przez tę masę. Aby zwiększyć powierzchnię zetknięcia się obu faz reagujących, obracające się tarcze zaopatrzone są w żebra. W ten sposób w czasie obrotowego ruchu wału następuje bardzo silne zmieszanie całej zawartości aparatu i wystawianie coraz to świeżych warstw półpłynnej masy na działanie par i gazów. Średnica obracających się tarcz jest trochę mniejsza od wewnętrznej średnicy rury, a oś wału biegnie nieco ekscentrycznie w stosunku do osi rury. W tych warunkach masa reakcyjna może przeciskać się dołem, przepuszczana zaś w przeciwnym kierunku faza gazowa może swobodnie przechodzić w górnej części aparatu, nie wywołując w czasie pracy podwyższenia poziomu masy reakcyjnej w poszczególnych komorach. Czas potrzebny do odpędzania lotnych składników daje się regulować szybkością obrotową wału.

Różne możliwości konstrukcyjne i cechy zasadnicze podaje polski patent Nr. 50:

Aparat do odpędzania i deflegmacji parowych składników z półpłynnych mas reakcyjnych sposobem ciągłym.

„Odpędzanie parowych lub gazowych składników z półpłynnych, zawiesistych, albo szlam zawierających mas reakcyjnych, nastręcza trudności w technicznem opracowaniu, zwłaszcza wówczas, gdy reakcja potrzebuje dłuższego czasu, albo gdy jeden ze składników masy reakcyjnej występuje w silnem rozcieńczeniu i wymaga energicznej deflegmacji.

Trudności te usiłowano przezwyciężyć w sposób tani i prosty, przeprowadzając odpędzanie — nie w pionowych aparatach kolumnowych, lecz zapomocą ogrzewania masy na zasadzie przeciwprądu w długich, poziomych, częściowo napełnianych rurach, do których

masę reakcyjną wprowadzano lub wtłaczano z jednej strony, a odprowadzano natomiast po drugiej zapomocą wentyla, utrzymując stały poziom napełnienia i bacząc przytem na dokładne mieszanie masy w kierunku pionowym. W znanych urządzeniach osiąga się to przez podział rury na liczne komory, przyczem pary wypędzone dzięki ogrzewaniu na zasadzie przeciwprądu, przechodzą w postaci baniek jakby przez szereg płóczek przez całą masę reakcyjną, co umożliwia stykanie się sfer płynnej i parowej na dużej powierzchni.

Części stałe lub szlamowe przesuwa się w pożądanym kierunku zapomocą mechanicznych urządzeń czerpakowych.

Istota niniejszego wynalazku polega na tem, że komór nie tworzą nieruchome ściany jak w systemie płóczkowym, ale całą masę reakcyjną dzieli się tu na liczne oddziały zapomocą ruchomych obracających się tarcz, umieszczonych na wale, przechodzącym przez rurę służącą do prowadzenia reakcji i do odpędzania par.

Podczas gdy w znanych aparatach musiały odpędzone pary przeciskać się w postaci baniek z jednej komory do drugiej i miały możność oddawać cząsteczki par głównie tylko na powierzchni zetknięcia się baniek z płynem, to w opisanem urządzeniu stykanie się sfery par ze sferą płynu jest o wiele lepsze, gdyż dzięki tarczom obrotowym coraz świeże części masy reakcyjnej podnoszą się z dolnej sfery płynu do górnej sfery par, przyczem czynna powierzchnia jest o wiele większa, a czas potrzebny do odpędzania lotnych cząsteczek da się celowo regulować zapomocą zmiany chyżości obrotu wału. Powierzchnie tarcz można powiększyć przez opatrzenie ich żebrami. Żebra te powodują silne mieszanie nietylko sfery reakcyjnej, lecz zarazem sfery parowej.

By z górnej połowy sfery parowej umożliwić swobodny odpływ większej ilości par odpędzonych z masy reakcyjnej wzgl. pary wodnej użytej do ogrzewania i odpędzania — nie wywołując przytem podwyższenia poziomu masy reakcyjnej od komory do komory — korzystnem jest utrzymywać odstęp między tarczami a ścianami aparatu w przestrzeni płynu mniejszy, niż odstęp między tarczami a ścianami rury w przestrzeni pary. Można to osiągnąć w prosty sposób albo przez wbudowanie, najlepiej półkolistej wkładki w dolnej połowie aparatu przeznaczonej na płyn, albo przez zaprojektowanie przy budowie aparatu w górnej połowie rury reakcyjnej stosownego wybrzuszenia wzdłuż niej biegnącego.

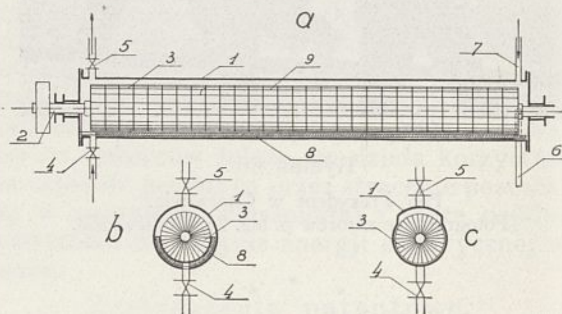
Ponieważ masa reakcyjna może się przesuwać tylko przez wąskie szpary między ruchomemi, komory tworzącemi, tarczami a dnem aparatu przeto w ten sposób przeciwdziała się krążeniu reakcyjnych cząsteczek w kierunku niepożądanym, a zatem masa reakcyjna, praktycznie biorąc, musi się posuwać w kierunku żądanym t. j. przeciwnym do dopływu ciepła względnie pary.

Przez dobranie odpowiedniej długości aparatu, który można wykonywać w kształcie już to zakrzywionym i celowo zgiętym w kształcie litery U, tworząc tak obok siebie lub ponad sobą leżące baterje, umożliwia się osiągnięcie czasu potrzebnego do przeprowadzenia reakcji, przyczem każda część masy reakcyjnej jest zmuszona czas wymagany pozostać we wnętrzu aparatu.

Ten pojedyńczy rodzaj budowy ma wartość zwłaszcza przy pracy pod ciśnieniem.

Na szkicu przedstawiono przykładowo jedną z form wykonania aparatu.

Fig. 1-a (rycina 61) przedstawia pojedyńczy element aparatu. Do rury odpędowej *1* doprowadza się zapomocą pompy masę reakcyjną przez rurę dopływową *4*, a po całkowitem odpędzeniu składników parowych wyrzuca się ją po drugiej stronie przy pomocy



Rycina 61.

1 — kanał przelotowy dla gazów; *2* — wał; *3* — tarcze z żeberkami; *4* — wentyl dla wprowadzania fazy ciekłej; *5* — wentyl dla wyprowadzania fazy gazowej; *6* — rura odprowadzająca przereagowaną masę; *7* — wlot fazy gazowej; *8* — wkładka półkolista; *9* — żeberka.

samoczynnego wentyla odpływowego przez załączony syfon *6*.

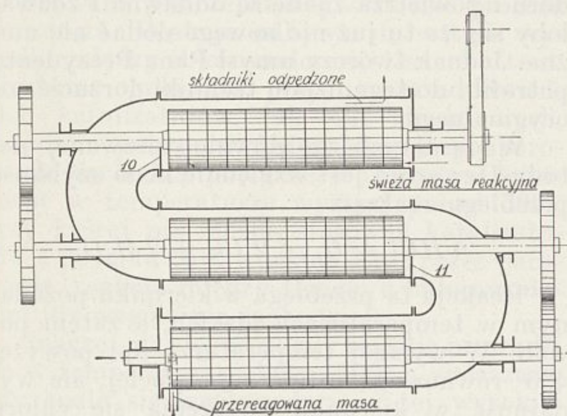
Wzdłuż rury biegnie w dwóch, najlepiej przy pomocy dławików uszczelnionych, łożyskach wał *2*, na którym umieszczone są liczne tarcze, a między niemi przewidziano skrzydła *9*, opatrzone żebrami.

Jeżeli ogrzewanie odbywa się przy pomocy pary, to wprowadza się ją do aparatu na zasadzie przeciwprądu przez rurę *7*.

Wkładka *8* służy do odpowiedniego zdławienia szpar w przestrzeni przeznaczonej dla płynu, jak to jest widoczne na przekroju w fig. 1b (rycina 61). Figura 1c (rycina 61) przedstawia przekrój aparatu w tym wypadku, gdy zdławienie ma się przeprowadzić bez zastosowania wkładki.

Figura 2 (rycina 62) przedstawia schemat aparatu, gdy w miejsce jednej długiej rury mają

znaleźć zastosowanie pojedyńcze krótkie elementy rur, połączone w leżące ponad sobą baterje. By masa reakcyjna mogła napełniać rurę do żądanej wysokości, t. j. do połowy, są przewidziane dwie półkoliste ścianki przelewowe *10*, *11*. Popęd wałów odbywa się wzajemnie zapomocą transmisji łańcuchowej. Dalsze szczegóły są te same, co w aparacie przedstawionym na figurze 1. Dla uniknięcia strat ciepła otacza się rury odpędowe celowo materjałem izolacyjnym.



Rycina 62.
10 i *11* — półkoliste ścianki przelewowe.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Aparat do odpędzania i deflegmacji parowych składników z półpłynnych mas reakcyjnych sposobem ciągłym, składający się z rury poziomej, ogrzewanej na zasadzie przeciwprądu, tem znamienny, że zapomocą szeregu tarcz na wale umieszczonych i razem z nim obracających się, rura ta jest podzielona na pojedyńcze komory.

2. Aparat według zastrzeżenia 1, tem znamienny, że powierzchnie tarcz zwiększa się przez umieszczenie na nich żeber.

3. Aparat według zastrzeżenia 1 i 2, tem znamienny, że szpara między obracającemi się tarczami a ścianą rury w przestrzeni parowej jest większa od szpary między tarczami a ścianą rury w przestrzeni przeznaczonej dla płynu".

Metoda otrzymywania siarczanu amonowego z gipsu, opatentowana przez Chemiczny Instytut Badawczy[45]) stosuje do przeprowadzenia tego procesu aparat, o którym mowa. Reakcja między zawiesiną gipsu a węglanem amonowym trudna jest do zrealizowania w zwykłych warunkach. Potrzebna bowiem niska temperatura dla utrzymywania w roztworze możliwie dużej koncentracji $(NH_4)_2CO_3$ zmniejsza zarazem bardzo szybkość reakcji między $CaSO_4$ i $(NH_4)_2CO_3$. Przy użyciu aparatu, wykonanego według pomysłu Pana Prezydenta, wprowadza się z jednego końca zawiesinę gipsu w roztworze amonjakalnym, z drugiego zaś w przeciwprądzie parę wodną i dwutlenek węgla. Wyprowadzana masa zawiera zawiesinę węglanu wapnia i stężony roztwór siarczanu amonowego. Wydajności przy tak prowadzonym procesie sięgają niemal 100%. Szybkość przebiegu reakcji jest bardzo wielka i ograniczona jedynie szybkością doprowadzania ciepła do masy.

Aparat opisany był początkowo przeznaczony do zmydlania cyjanków celem otrzymania z nich amonjaku i mrówczanu. W tym ostatnim wypadku uzyskiwało się z aparatu mieszaninę pary wodnej i amonjaku. Ażeby jednak metoda miała szanse rentowności nie można było poprzestać na otrzymywaniu z par roztworu wodnego amonjaku, lecz należało dążyć do bezpośredniego otrzymywania płynnego czystego amonjaku, oddzielonego od skroplonej pary wodnej.

Prace Pana Prezydenta, zakończone opatentowaniem pomysłu ostatecznego, pozwoliły w dosyć prosty sposób rozwiązać to zagadnienie. Według koncepcji Pana Prezydenta proces ten przeprowadza się pod ciśnieniem wyższem niż atmosferyczne.

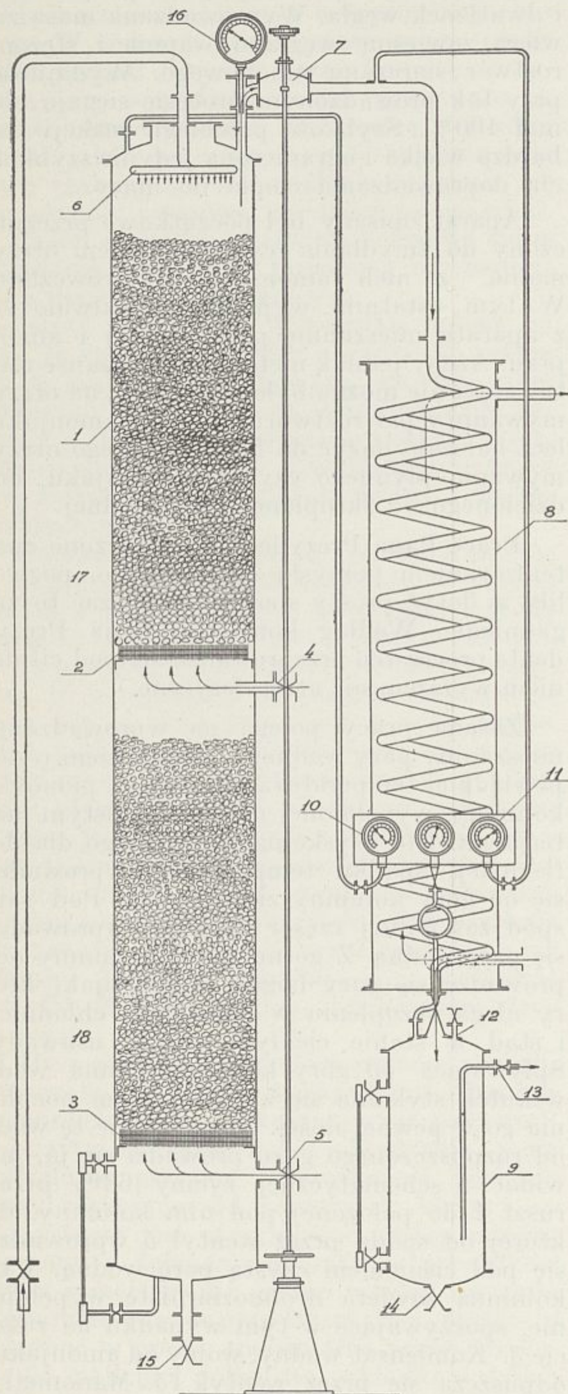
Zasada pracy polega na wprowadzaniu mieszaniny pary wodnej z amonjakiem o odpowiedniej temperaturze do środka pionowej kolumny, wypełnionej drobnoziarnistym materjałem. Dla uzyskania potrzebnego dla deflegmacji spadku temperatury, wprowadza się od góry kolumny zimną wodę. Pod sam spód zaś dolnej części kolumny wprowadza się parę wodną. Z górnej części kolumny odprowadza się pary bogate w amonjak, który ulega skropleniu w oddzielnej chłodnicy i stąd w stanie ciekłym zostaje usuwany. Spływająca od góry kolumny zimna woda wskutek stykania się z amonjakiem pochłania go w pewnej ilości. Aby uwolnić tę wodę od rozpuszczonego gazu prowadzi się ją, jak widać z schematycznej ryciny 63[46]) przez ruszt *2* do położonej pod nim kolumny, do której od spodu przez wentyl *5* wprowadza się pod ciśnieniem czystą parę wodną. I ta kolumna zawiera drobnoziarniste wypełnienie, spoczywające w tym wypadku na ruszcie *3*. Kondensat wodny, wolny od amonjaku, odpuszcza się przez wentyl *15*. Manometry *10* i *11* służą do mierzenia ciśnienia w podwójnej pionowej kolumnie i chłodnicy. Do odpuszczania ze zbiornika *9* nieskroplonych gazów (np. powietrza) służy wentyl *12*. Wentyl natomiast *14* przeznaczony jest do okresowego usuwania wody, gromadzącej się na dnie zbiornika *9*. Temperaturę wnętrza ko-

[45]) Pat. polski 11028.

[46]) Rysunek do patentu polsk. 69.

lumny można mierzyć przy pomocy termometru *16*.

Po odpowiedniem wyregulowaniu wszystkich wentyli proces rozdzielenia amonjaku i pary wodnej może przebiegać na takiej aparaturze zupełnie samoczynnie.



Rycina 63.

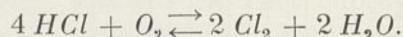
1 — drobnoziarniste wypełnienie; *2* i *3* — ruszty; *4* — wentyl dla mieszaniny NH_3 i H_2O; *5* — wentyl dla czystej pary wodnej; *6* — dopływ zimnej wody; *7* — wentyl odprowadzający pary bogate w NH_3; *8* — chłodnica; *9* — zbiornik dla skroplonego NH_3; *10* i *11* — manometry; *12* — wentyl dla gazów nieskroplonych; *13* — wentyl dla skroplonego NH_3; *14* — wentyl dla H_2O; *15* — wentyl dla spuszczania wody pozbawionej NH_3; *16* — termometr.

* * *

W pewnym okresie swych prac przemysłowo-technicznych natknął się Pan Prezydent na zagadnienie zużycia nadmiaru powstającego ubocznie chlorowodoru.

Metody otrzymywania chloru z chlorowodoru i powietrza znane są oddawna i zdawałoby się, że tu już nic nowego dodać nie można. Jednak twórczy umysł Pana Prezydenta potrafił i do tego działu techniki dorzucić coś oryginalnego.

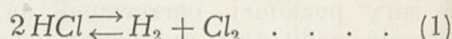
Wadą dotychczas głównie stosowanej metody Deacona jest względnie mała szybkość przebiegu reakcji:



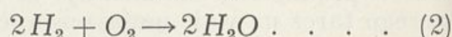
$$4\,HCl + O_2 \rightleftarrows 2\,Cl_2 + 2\,H_2O.$$

Reakcja ta przebiega w kierunku pożądanym w temperaturach niskich, a zatem powoli. W wyższej temperaturze np. powyżej 450⁰ równowaga ustala się szybciej, ale wydajność w kierunku tworzenia się chloru zmniejsza się, pozatem w podwyższonej temperaturze zaczyna się również ulatniać stosunkowo drogi katalizator.

Metoda Pana Prezydenta polega na rozkładzie *HCl* w obecności powietrza w wysokiej temperaturze (około 1500⁰), uzyskiwanej przez równoczesne spalanie gazowych węglowodorów. Reakcje przebiegają w ten sposób:



$$2\,HCl \rightleftarrows H_2 + Cl_2 \quad . \; . \; . \; . \quad (1)$$



$$2\,H_2 + O_2 \rightarrow 2\,H_2O \quad . \; . \; . \; . \quad (2)$$

Odpowiednią aparaturą do przeprowadzenia tego procesu jest pionowa kolumna wyłożona od wewnątrz i wypełniona materjałem ogniotrwałym np. porcelaną. Gazy wprowadzać należy najlepiej w stanie podgrzanym. W kolumnie powinny być przewidziane dla gazów dwa otwory wejściowe z jednego końca i jeden z przeciwległego jako wyjściowy. Przez podgrzanie gazów uzyskuje się wyższą temperaturę reakcji spalania węglowodorów, a zatem i szybsze ustalenie równowagi reakcji (1). Przez jeden z otworów wejściowych wprowadza się węglowodory, przez drugi zaś mieszaninę chlorowodoru i powietrza. Węglowodory spalają się bez wybuchu na rozżarzonych powierzchniach materjału wypełniającego kolumnę. Gazy opuszczające kolumnę składają się z: chloru, pary wodnej, azotu, tlenu, dwutlenku węgla i nierozłożonego chlorowodoru. Ten ostatni po oddzieleniu od pozostałych produktów spalania może być dalej wprowadzany w obieg, a mianowicie — dodawany do chlorowodoru świeżo z zewnątrz doprowadzanego.

Odnośny patent polski Nr. 62 ujmuje istotę procesu wsposób następujący:

Metoda otrzymywania chloru z chlorowodoru.

,,Tam gdzie się ma do dyspozycji takie węglowodory jak gaz ziemny, można w korzystny sposób otrzymywać chlor z chlorowodoru przy pomocy powietrza.

Rozkład chlorowodoru przy pomocy powietrza atmosferycznego jest dawno znany i stosowany jeszcze dzisiaj w formie procesu Deacona. Reakcja odbywa się w tym wypadku między chlorowodorem i tlenem w temperaturze około 400° przy użyciu odpowiednich katalizatorów, jak soli miedziowych, przyczem jednak skutkiem powolnego parowania zachodzą poważne ich straty. Natomiast w temperaturze wyższej ponad 500°, przy której nie można stosować katalizatorów z powodu zbyt wielkich strat przez parowanie, reakcja między tlenem a chlorowodorem już wogóle nie zachodzi.

Inaczej ma się rzecz, gdy reakcję prowadzi się w temperaturze około 1500° a zwłaszcza, gdy spala się węglowodory w tej wysokiej temperaturze w obecności chlorowodoru.

Węglowodory i powietrze, przyczem jeden z tych gazów, najlepiej powietrze, zmieszany z chlorowodorem wprowadza się oddzielnie do kolumny, najodpowiedniej pionowej, wyłożonej ogniotrwałym materjałem i częściowo napełnionej drobnoziarnistem wypełnieniem, jak np. porcelaną, ogniotrwałą cegłą, kwarcem lub t. p. Jedno z dwóch ujść doprowadzających gazy znajduje się najkorzystniej tuż nad górną powierzchnią materjału wypełniającego lub w nim, podczas gdy drugie ujście w przestrzeni ponad warstwą wypełniającą. Wchodzące do kolumny węglowodory mieszają się zwolna z powietrzem we wnętrzu warstwy wypełniającej i spalają się bez eksplozji na rozżarzonych powierzchniach materjału wypełniającego; przytem chlorowodór, który — jak wyżej wspomniano — wchodzi do kolumny, rozkłada się częściowo, a jako główne składniki spalenia tworzą się obok nierozłożonego jeszcze chlorowodoru, chlor i para wodna zmieszane z azotem, nieco tlenu i kwasu węglowego, które to produkty odchodzą u dołu kolumny.

Gazy wprowadzać można do kolumny też od dołu, produkty zaś reakcji mogą uchodzić u góry. Chlorowodór po oddzieleniu od innych produktów można ponownie poddać procesowi rozkładu wraz z chlorowodorem świeżo z zewnątrz doprowadzonym.

Aby w stosunku do ilości węglowodorów móc jaknajwiększą ilość chlorowodoru wprowadzić do kolumny celem rozkładu, a tem samem uzyskać możliwie wysoką koncentrację chloru w gazach wychodzących z kolumny, jest korzystne wprowadzać do kolumny mieszaninę powietrza i chlorowodoru, albo też wszystkie gazy w stanie podgrzanym.

W ten sposób otrzymuje się chlor z chlorowodoru bez konieczności użycia drogich katalizatorów, jak soli miedziowych lub t. p., które zużywają się przez ulatnianie się.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Metoda otrzymywania chloru z chlorowodoru, tem znamienna, że do kolumny, wypełnionej drobnoziarnistem wypełnieniem w sposób częściowy i wyłożonej ogniotrwałym materjałem, wprowadza się węglowodory z powietrzem i chlorowodorem, przyczem węglowodory spalają się w warstwie materjału wypełniającego, przez co uzyskuje się w warstwie wypełniającej temperaturę, potrzebną do rozkładu chlorowodoru.

2. Metoda według zastrzeżenia 1, tem znamienna, że węglowodory i powietrze wprowadza się do kolumny oddzielnie tak, że zmieszanie obu gazów odbywa się dopiero we wnętrzu warstwy wypełniającej, przyczem chlorowodór miesza się albo z powietrzem albo z węglowodorami.

3. Metoda według zastrzeżenia 1, tem znamienna, że wszystkie gazy, albo ich część, wprowadza się do kolumny w stanie ogrzanym".

* * *

W przemyśle chemicznym istnieje cały szereg produktów, otrzymywanych w postaci roztworów wodnych. Aby pożądany produkt wyodrębnić, należy zazwyczaj wodę odparować. Niezawsze jednak daje się ten prosty naogół proces przeprowadzić zwykłą drogą. W wypadku bowiem, gdy pod wpływem podwyższonej temperatury, potrzebnej do odparowania wody, otrzymywany produkt ulega rozkładowi, lub też gdy w toku dokoncentrowywania roztwór staje się szklisty względnie ciągliwy i tylko z trudem wodę oddaje, wówczas nie można otrzymać praktycznie suchego produktu przez zwykłe odparowywanie roztworu. W tych wypadkach można wydzielić substancję w stanie suchym w dwu etapach. Naprzód stęża się roztwór do dopuszczalnych granic, zależnych od temperatury, jaką można zastosować w związku z rozkładem ciała, będącego w roztworze, następnie osusza się tak otrzymany stężony roztwór przez rozpylenie w strumieniu ogrzanego gazu obojętnego.

Mając przed sobą zagadnienie odwadniania ałunu amonowo-aluminjowego, opracowuje Pan Prezydent metodę osuszającego rozpylania roztworów ciał stałych[47]), wprowadzając i do tej dziedziny technologji coś, co w znacznym stopniu ułatwia wykonanie tego procesu.

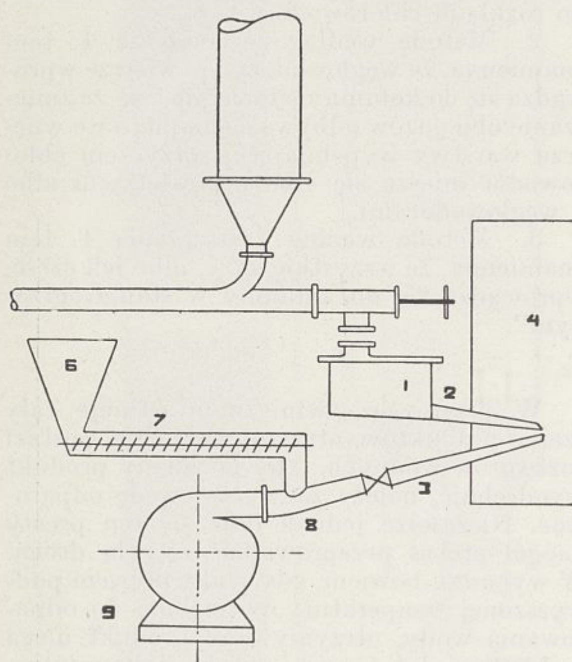
---

47) Pat. polski 3906.

Wynalazek Pana Prezydenta polega na tem, że roztwór rozpyla się zapomocą strumienia gazu, zawierającego zarazem odpowiednio rozdrobnioną stałą substancję.

Rozpylona ciecz osadza się na drobnych cząsteczkach wprowadzanego ciała stałego. Dzięki dużej powierzchni jaką w tych warunkach osuszana masa uzyskuje, usuwanie wilgoci postępuje w znacznie przyśpieszonem tempie. O ile wprowadzane ciało stałe będzie to samo, którego roztwór chcemy odparować, to oczywiście w rezultacie otrzymamy substancję jednorodną. Jeśliby korzystnem było dla nas otrzymanie mieszaniny ciała osuszonego i jakiejś innej substancji, wystarczy wprowadzić tę ostatnią w postaci rozdrobnionej w strumieniu gazu osuszającego.

Rycina 64 przedstawia schematycznie realizację tego pomysłu. Ze zbiornika *1* spływa rynną *2* do komory *4* stężony roztwór do osuszenia. Powietrze tłoczone przez wentylator *9* porywa w rurze *8* sproszkowane ciało stałe i po przejściu przez dyszę *3* wychodzi z dużą szybkością do komory *4*, trafiając na spływający od góry stężony roztwór. Jeśli np. w *1* będziemy mieli roztwór azotanu amonowego, natomiast z zbiornika *6* ślimak *7* będzie dostarczał rozdrobniony chlorek potasu — to w rezultacie w komorze *4* będzie się osadzała mieszanina obu tych substancyj, dając odrazu gotowy sztuczny nawóz potasowo-azotowy.



Rycina 64.

*
* *

Opierając się na swojej głębokiej wiedzy w zakresie zachowania się dielektryków w polu elektrycznem, Pan Prezydent potrafił rzucić wiele światła na niektóre praktyczne zagadnienia z dziedziny zjawisk, zachodzących w ośrodkach koloidalnych zawiesin, pod wpływem działania na nie prądu elektrycznego.

Rezultatem pracy w tym zakresie są dwa patenty[48]), ujmujące zupełnie oryginalne i twórcze koncepcje.

Wiadomą jest rzeczą, że w zawiesinach koloidalnych na granicy zetknięcia się dwu faz powstaje podwójna warstwa elektryczna, przyczem obie fazy t. j. ciecz i zawiesina uzyskują ładunki znaku przeciwnego. Jeśli taki układ znajdzie się w sferze działania jednokierunkowego prądu elektrycznego, następuje rozdzielenie obu faz w ten sposób, że zawiesina stopniowo zbiera się przy jednej z elektrod. Naogół jednak zjawiska te zachodzą pomyślnie jedynie w środowisku wodnem i to już dość dobrze przy stosunkowo nawet niskiem napięciu (kilkaset wolt). W innych ośrodkach, które źle prąd elektryczny przewodzą, albo też które należą już raczej do kategorji izolatorów, nie daje się przy napięciu tego samego rzędu zaobserwować rozdzielania się faz.

Aby pokonać tę trudność np. w takim ośrodku źle prąd elektryczny przewodzącym, jakim jest ropa naftowa lub też olej parafinowy, należy zastosować wysokie napięcie, wynoszące conajmniej 1000 wolt lub więcej. Przy tak wysokiem napięciu uzyskuje się już w zawiesinach niewodnych elektroosmotyczne działanie prądu elektrycznego. Jeszcze wyraźniej zjawisko występuje, jeśli do takiego środowiska dodawano niewielkie ilości niewodnych substancyj, wytwarzających jony w tych cieczach. Takiemi substancjami są: niektóre kwasy organiczne np. kwas octowy, względnie alkoholowe lub eterowe roztwory ciał takich jak: wodorotlenek potasu, czy też chlorek cynku, albo też innych ulegających dysocjacji elektrolitycznej w roztworach bezwodnych.

Te dwie drogi, prowadzące do rozwiązania elektroosmozy w środowiskach źle przewodzących prąd, ujmuje Pan Prezydent w następujący sposób w Swych dwu opisach patentowych:

Metoda wydzielania ciał stałych, jak parafiny, asfaltów i tym podobnych, z cieczy bardzo źle przewodzących lub wcale nieprzewodzących elektryczności.

(Patent polski Nr. 5486).

„Znane jest wydzielanie zawiesin ciał stałych, jak np. kaolinu z płynów wodnych zapomocą działania prądu elektrycznego; są to tak zwane procesy elektroosmotyczne. Do tego celu bywają stosowane prądy stałe o nis-

[48]) Pat. polski 5486 i 5487.

kiem napięciu. Analogiczne doświadczenia przeprowadzane w ośrodkach znacznie trudniej przewodzących, będących już właściwie izolatorami, nie dają dodatnich wyników przy stosowaniu tej metody. I tak, np. zawiesiny drobno-krystalicznej parafiny w oleju z ropy naftowej lub asfalt zawarty w postaci koloidalnego roztworu w dystylatach z ropy naftowej, nie ulegają wydzieleniu przy elektroosmozie zapomocą prądu o niskich napięciach.

Niniejszy wynalazek ma na celu wydzielanie takich zawiesin ciał stałych, jak parafiny w oleju parafinowym lub asfaltu zawartego w ropie naftowej, jej dystylatach lub redukatach i tym podobnych w postaci koloidalnej, a więc zawiesin w cieczach bardzo źle przewodzących lub wcale nieprzewodzących elektryczności. Doświadczenia wykazały, że analogiczne działanie elektroosmotyczne można uzyskać w takich razach przy zastosowaniu bardzo wysokich napięć, wynoszących co najmniej 1000 wolt, a praktycznie dochodzących do tysięcy i dziesiątek tysięcy wolt, a nawet więcej. Prąd elektryczny tu stosowany musi być jednokierunkowy, ale niekoniecznie prąd stały, gdyż wystarcza, jeśli użyje się pulsującego prądu sprostowanego w jednym kierunku.

W niektórych wypadkach, gdy przewodnictwo ośrodka jest wybitnie małe, jest wskazanem dodać do przerabianej cieczy minimalnych ilości ciał lub roztworów wodnych albo bezwodnych, tworzących w tym ośrodku odpowiednie jony".

Zastrzeżenia patentowe.

1. Metoda wydzielania ciał stałych, jak parafiny, asfaltów i tym podobnych, znajdujących się w postaci zawiesin lub koloidalnych roztworów w cieczach bardzo źle przewodzących lub wcale nieprzewodzących elektryczności, np. w ropie naftowej, jej dystylatach, redukatach i tym podobnych, znamienna tem, że ciecze te poddaje się elektroosmozie przy użyciu prądu jednokierunkowego o napięciu przewyższającem tysiąc wolt.

2. Metoda według zastrz. 1, znamienna tem, że elektroosmozę prowadzi się w obecności bardzo małych dodatków ciał, lub roztworów, tworzących w tem ośrodku odpowiednie jony.

Metoda wydzielania zapomocą elektroosmozy ciał stałych, zawartych w postaci zawiesin lub w roztworze koloidalnym w cieczach niemieszających się z roztworami wodnemi.

(Patent polski Nr. 5487).

„Znane są działania elektroosmotyczne na mieszaniny zawierające zawiesiny ciał stałych w ośrodku wodnym. Tą drogą można zapomocą prądu elektrycznego przeprowadzić osadzanie delikatnych zawiesin glinki w wodzie, albo oddzielenie wody z torfu i tym podobnych mieszanin. Jeżeli jednak chodzi o osadzanie ciał stałych, zawartych w postaci zawiesin lub roztworu koloidalnego w cieczach niemieszających się z wodą, których przewodnictwo praktycznie równa się zeru, wówczas elektroosmoza nie daje się bezpośrednio zastosować.

Opisany wynalazek służy do wydzielania takich ciał stałych z cieczy nieprzewodzących prądu elektrycznego, a nie mieszających się z roztworami wodnemi, a więc, np. do wydzielenia drobno-krystalicznej parafiny z dystylatów ropy naftowej, lub koloidalnych zawiesin asfaltu z ropy naftowej, jej dystylatów albo pozostałości dystylacyjnych i tym podobnych. Doświadczenia wykazały mianowicie, że jeśli takie ciecze zostaną zadane małemi ilościami odpowiednich niewodnych substancyj, wytwarzających jony w tych cieczach, a więc, np. pewnemi kwasami organicznemi, jak octowym, lub roztworami alkoholowemi, eterowemi i t. d. pewnych związków, a to np. wodorotlenku potasowego, chlorku cynkowego i innemi substancjami jonizującemi się w roztworach bezwodnych, to wówczas działanie elektroosmotyczne, przy użyciu nawet niezbyt wysokich napięć prądu stałego, nie przewyższających 1000 wolt, daje dobre rezultaty. Dzięki temu wynalazkowi można wydzielać z trudno filtrującego się oleju parafinowego kryształy parafiny w postaci zbitej masy. Podobnie można osiągnąć wydzielenie asfaltu z ropy naftowej.

Zastrzeżenie patentowe.

Metoda wydzielania ciał stałych, zawartych w postaci zawiesin lub w roztworze koloidalnym w cieczach niemieszających się z roztworami wodnemi, zapomocą elektroosmozy, znamienna tem, że do cieczy dodaje się odpowiednich niewodnych związków, wytwarzających jony w cieczy poddanej elektroosmozie".

* * *

Nawet i podczas piastowania najwyższego stanowiska w Państwie nie ustaje Pan Prezydent w pracy myślowej nad rozwiązywaniem zagadnień naukowo-technicznych. W tym okresie zostaje zrealizowana idea Pana Prezydenta stworzenia wielkiej nowoczesnej fabryki związków azotowych — powstają „Mościce".

W tym też okresie zostają zakończone, prowadzone przez Pana Prezydenta od szeregu lat badania i eksperymenty nad stworzeniem w zamkniętych lokalach (np. w miastach) tych warunków klimatycznych, jakie się spotyka w górach[49]).

[49]) Lekarz Wojskowy 23, 337, (1934).

Zagadnienie to posiada znaczenie nietylko dla sanatorjów i szpitali, ale też dla szkół, biur i innych zakładów pracy, gdzie brak odpowiedniego powietrza obniża znacznie jej wydajność, działając przytem w sposób ujemny, a systematyczny na organizm ludzki.

Analizując szczególne warunki atmosferyczne, które spotyka się na wyżynach górskich, przychodzi Pan Prezydent do wniosku, że w porównaniu ze stanem powietrza w przeciętnem mieście nizinnem należy uwzględnić następujące czynniki:

1) szczególną czystość powietrza,
2) znaczną jonizację,
3) niewielkie ilości ozonu,
4) zmniejszone ciśnienie.

Zastanawiając się nad odtworzeniem warunków, charakteryzujących górskie powietrze, już na samym wstępie decyduje się Pan Prezydent w dalszej Swej pracy nie realizować czynnika zmniejszonego ciśnienia. Pomijając trudności techniczne, jakieby się przy urzeczywistnianiu tego warunku nasunęły, to pozatem inne względy wskazywały, iż czynnik ten w pewnych tylko wypadkach odgrywa zasadniczą rolę. Na uzasadnienie tego ostatniego można np. podać, że i klimat morski, a więc powietrze o ciśnieniu wyższem od przeciętnego ma również korzystny wpływ na organizm ludzki. Przystępując do stworzenia odpowiedniej aparatury Pan Prezydent uwzględniał zatem jedynie trzy z podanych wyżej czynników. Dalsze jednak prace oraz poczynione dawniej jeszcze obserwacje nad działaniem ozonu na organizm ludzki skłoniły Pana Prezydenta do pomijania w Swych następnych projektach odpowiedniego urządzenia do ozonowania powietrza. Ozon stosowany bowiem w ilości, po której można byłoby się spodziewać jego dezynfekującego działania, wpływa na całość organizmu ludzkiego w sposób zdecydowanie szkodliwy. Stosowany zaś w ilościach spotykanych w naturze nie wywiera praktycznie żadnego wpływu.

Tak więc aparatura obmyślana i wykonana pod osobistym kierunkiem Pana Prezydenta składa się z dwu zasadniczych części, a mianowicie: z instalacji do oczyszczania powietrza oraz jego naświetlania.

Przy realizacji całości problemu Pan Prezydent z całą swobodą wykorzystywał i opierał się na Swych gruntownych studjach przemysłowo-technicznych z dziedziny absorbcji gazów, oraz na Swem przebogatem doświadczeniu technicznem i naukowem z dziedziny elektrofizyki. W tych warunkach stosunkowo w krótkim czasie stwarza Pan Prezydent i oddaje do użytku lecznictwa i higjeny metodę i aparaturę do oczyszczania[50]) i naświetlania[51]) powietrza.

[50]) Pat. polski 18202.
[51]) Pat. polski 20170.

Powietrze oczyszczone metodą Pana Prezydenta nietylko jest prawie wolne od zawiesin nawet bakterjologicznych, ale także od ewentualnych zanieczyszczeń gazowych, jak np. siarkowodoru, amonjaku, bezwodnika kwasu siarkowego i t. p., z których obecnością należy się liczyć w ośrodkach przemysłowych i miastach. Należy jeszcze podkreślić, iż w metodzie oczyszczania powietrza stwarza Pan Prezydent coś zupełnie oryginalnego, a mianowicie dla kompletnego uwolnienia powietrza od pyłu stosuje sztuczną mgłę. Obserwacje poczynione bowiem przez Pana Prezydenta każą Mu przypuszczać, że głównie dzięki często występującym w górach mgłom powietrze jest tam tak dokładnie odpylone i czyste.

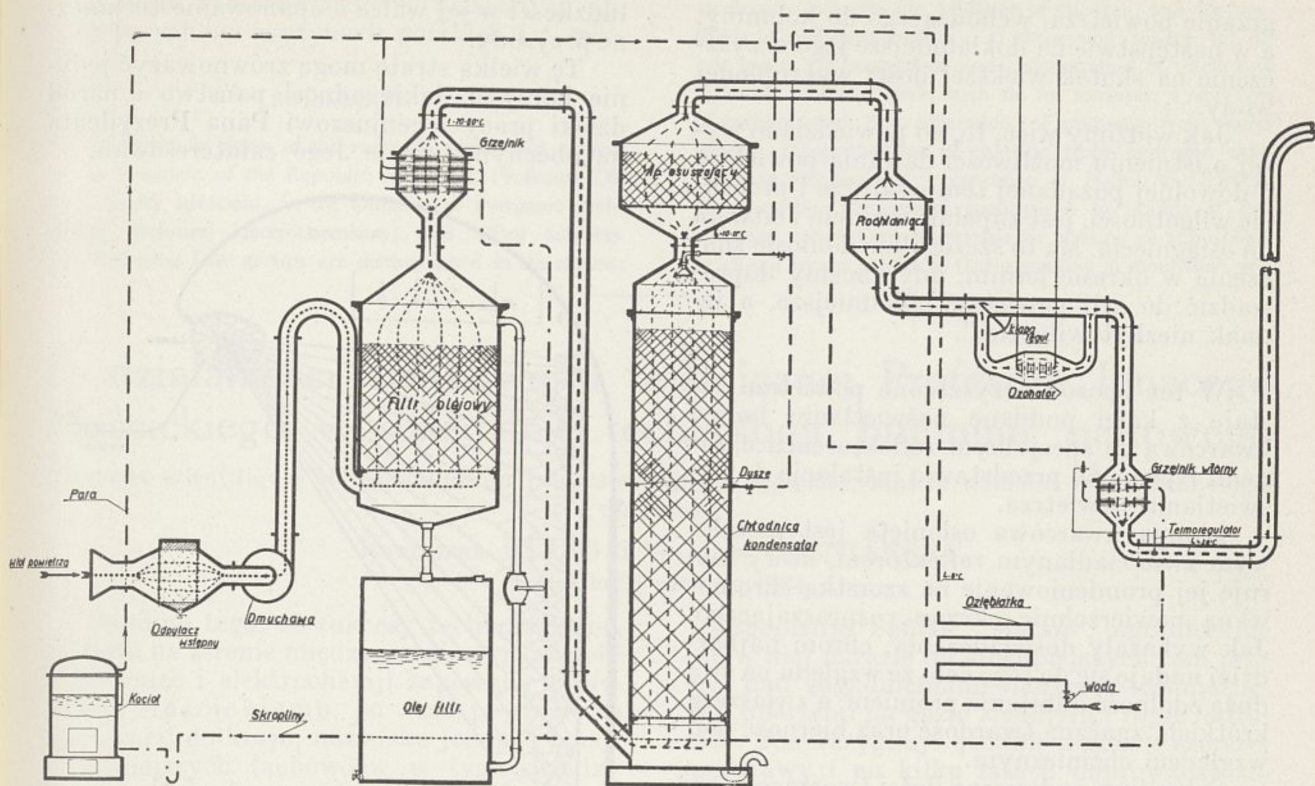
Szczegółowy opis instalacji do oczyszczania powietrza, znajdującej się na Zamku Królewskim, ujmuje Pan Prezydent w następujący sposób (rycina 65):

,,Powietrze zewnętrzne, odpylone z grubszych pyłków na filtrze wstępnym, zostaje tłoczone dmuchawą na filtr olejowy. Filtr ten składa się z cylindra, w którym na ruszcie spoczywa dość gruba warstwa drobnoziarnistego wypełnienia. Wypełnienie to jest od czasu do czasu (w odstępach nawet miesięcznych) zwilżane olejem, tłoczonym ręczną pompką na górę przy zamknięciu kranu nad dolnym zbiornikiem, przez co zatapia się cała zawartość tego cylindra. Po wypuszczeniu oleju do zbiornika dolnego aparat jest odświeżony do działania.

Po przejściu przez filtr olejowy powietrze podgrzewa się w zależności od innych warunków (o czem będzie mowa poniżej) do temperatury w każdym razie wyższej od temperatury powietrza ssanego z zewnątrz. W pewnych np. przyjętych warunkach na 70^0 — 80^0, jak to zaznaczono na rycinie 65. Podgrzane w ten sposób do kilkudziesięciu stopni powietrze przechodzi do następnego zbiornika t. zw. chłodnicy-kondensatora. Wysoka ta kolumna jest również wypełniona drobnym materjałem, dającym duże rozwinięcie powierzchni.

W przeciwprądzie do powietrza przechodzi tutaj zimna woda, która stopniowo podgrzewając się o ciepłe powietrze, ochładza je. To uprzednie ogrzewanie, stanowiące oryginalne rozwiązanie, ma na celu, by powietrze nasycić dużą ilością wilgoci. Przy następnem podnoszeniu się tego, odpowiednio nawilgoconego powietrza ku górze w przeciwprądzie z zimną wodą, następuje obniżenie temperatury i wykroplenie nadmiernej ilości pary wodnej. Wówczas każdy pyłek, każda bakterja staje się zarodkiem dla wykraplającej się mgły, która zatrzymuje się na wielkich powierzchniach tego wypełnienia.

W ten sposób dopiero w tej kolumnie ma



Rycina 65.
Schemat próbnej aparatury do oczyszczania powietrza.

miejsce radykalne oczyszczenie powietrza. Na sucho pracujące filtry nigdy nie są w stanie dać tak wysokiego stopnia oczyszczenia, jak opisane urządzenie.

Ważną jest rzeczą, żeby wychodzące z tej kolumny powietrze, nasycone wilgocią w zupełności, posiadało temperaturę stosunkowo niską, by później odpowiednio podgrzane na temperaturę taką, jaką się chce mieć, nie było zbyt wilgotne. Z tej racji, zależnie od danych określonych warunków, powietrze wychodzące z tej kolumny powinno mieć niższą lub wyższą temperaturę. Temperatura ta, jak widać np. na rycinie 65 wynosi $10^0 - 11^0$.

Dla zatrzymania resztek mgły przewidziany jest nad kolumną zbiornik również z wypełnieniem.

Uzyskujemy w ten sposób powietrze zupełnie oczyszczone oraz nasycone parą wodną przy danej pożądanej temperaturze schłodzenia.

Następną część aparatury stanowi zbiornik (pochłaniacz), przewidziany dla węgla aktywowanego, jako czynnika doskonale absorbującego gazy trujące. Wszelkie inne trucizny rozpylone, jak również pewne trucizny gazowe, zostałyby niewątpliwie zatrzymane już w kolumnie chłodnicy—kondensatora; a zatem węgiel aktywowany miałby spełniać rolę dopełniacza w razie ewentualnych ataków gazowych.

W okresie prowadzenie przemnie doświadczeń nad wpływem na organizm ozonu, mniejszą lub większą część powietrza (do czego służy odpowiednia klapa regulacyjna) przepuszczano przez ozonizator. Na skutek wykazania ujemnego działania ozonu, przy późniejszym ruchu aparatury, powietrze, przez odpowiednie nastawienie regulatora, omijało urządzenie ozonizujące.

W dalszej swojej drodze powietrze zostaje ostatecznie podgrzane do pożądanej temperatury przy pomocy podgrzewacza z automatycznym termoregulatorem.

Dla uzyskania w sali powietrza o wymaganej temperaturze i odpowiednim procencie wilgoci, musi być ono, jak zaznaczono wyżej, przy wyjściu z wieży kondensacyjnej odpowiednio schłodzone.

W okresie zimowym woda wodociągowa warszawska posiada temperaturę dosyć niską, natomiast w lecie temperatura jej nie pozwala na uzyskanie w sali powietrza dostatecznie suchego. W tym celu w okresie tym doprowadza się do chłodnicy—kondensatora nie bezpośrednio z rurociągów wodę wodociągową, lecz sztucznie schłodzoną w oziębiarce. Możliwie niska temperatura wody jest korzystniejsza, gdyż zezwala na silniejsze pod-

grzanie powietrza, wchodzącego do kolumny, a w następstwie na dokładniejsze jego oczyszczenie na skutek większej ilości wykroplonej wody.

Jak widzimy więc, to, co powiedziano wyżej o istnieniu możliwości dawania powietrza o dowolnej pożądanej temperaturze i procencie wilgotności, jest zupełnie realnem i łatwem do osiągnięcia. Ma to szczególnie doniosłe znaczenie w okresie letnim, gdy chcemy doprowadzić do sali powietrze chłodniejsze, a jednak niezbyt wilgotne".

W ten sposób oczyszczone powietrze zostaje z kolei poddane naświetlaniu lampą kwarcową ze specjalnym reflektorem i ekranem. Rycina 66 przedstawia instalację do naświetlania powietrza.

Lampa kwarcowa osłonięta jest metalowym zwierciadlanym reflektorem, który kieruje jej promieniowanie na szorstką chromowaną powierzchnię ekranu rozpraszającego. Jak wykazały doświadczenia, chrom najbardziej nadaje się do tego celu ze względu na swą dużą zdolność odbijania promieni, a zwłaszcza krótkich, znaczną twardość oraz bierność pod względem chemicznym.

Szkodliwe nadmierne ilości tworzącego się przy paleniu lampy ozonu są usuwane przez odpowiedni przewód rurowy.

Przebywanie w tak oczyszczonem i naświetlonem powietrzu działa na organizm ludzki w sposób zbliżony do tak zwanego i wielce polecanego „werandowania" w klimacie górskim.

Problem ten był przedmiotem referatu Pana Prezydenta podczas konferencji odbytej na Zamku Królewskim w dniu 26 stycznia 1934 r. i poddany obszernej i gruntownej dyskusji w gronie kilkudziesięciu wybitnych specjalistów oraz przedstawicieli świata lekarskiego i fizyków polskich.

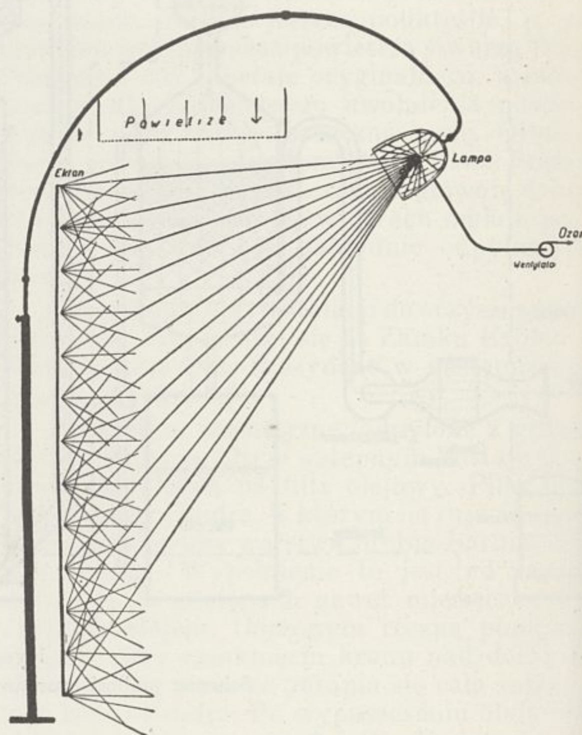
* * *

Omówione obecnie prace Pana Prezydenta, odtworzone i przeanalizowane na podstawie publikacyj naukowych, druków patentowych względnie relacyj fabrycznych, nie wyczerpują jeszcze nawet w tej dziedzinie całokształtu wyników Jego działalności.

Nie sposób uwzględnić tutaj całej masy, niezwykle cennych i, powodujących nieraz bardzo długi łańcuch dalszych odkryć i następstw — idei, koncepcyj i pomysłów, któremi Pan Prezydent tak szczodrze rozsiewał czy to na posiedzeniach naukowych, czy to na konferencjach przemysłowo-technicznych, lub fabrycznych, czy też na pogadankach w gronie Swych współpracowników i uczniów.

To też z chwilą, gdy Pan Prezydent musiał z konieczności ograniczyć Swe prace na odcinku wiedzy technicznej, utworzyła się wielka luka i powstała znaczna strata dla ludzkości w jej walce o opanowanie techniczne przyrody.

Tę wielką stratę mogą zrównoważyć jedynie korzyści, jakie odnosi państwo i naród dzięki pracy i genjuszowi Pana Prezydenta na obecnym terenie Jego zainteresowań.



Rycina 66.
Schemat instalacji do naświetlania lampą kwarcową.

Luki natomiast w równoważnej skali żadnem zastępstwem wypełnić się w tej chwili nie da. Pozostaje tylko nadzieja, że wiele długich lat, jakie ma przed sobą Pan Prezydent i, jakich Mu wszyscy życzymy, zechce jeszcze w części poświęcić Swej ukochanej pracy na polu nauki i techniki.

S t r e s z c z e n i e.

Autor zestawił prace badawcze, patentowe i inne Pana Prezydenta R. P. Profesora Dr. h. c. Ignacego Mościckiego, odnoszące się do działu technologji nieorganicznej, elektrochemji technicznej i pokrewnych. W zestawieniu tem dadzą się wyodrębnić następujące cztery grupy: 1°, prace nad utlenianiem azotu i syntezą cjanowodoru w łuku elektrycznym, 2°, prace nad urządzeniami do absorbcji rozcieńczonych gazów, 3°, prace nad odparowywaniem i stężaniem kwasu azotowego, 4°, inne prace, jak np.: nowy typ pieca karbidowego, oddzielanie amonjaku od pary wodnej, otrzymywanie H_2SO_4 i HNO_3, rozdzielanie koloidalnych zawiesin w cieczach źle przewodzących prąd elektryczny, urządzenia do stworzenia w lokalach zamkniętych

warunków atmosferycznych podobnych do istniejących na wyżynach górskich i t. p.

SUMMARY.

A review is given of the research work and patents of the President of the Republic of Poland, Professor Dr. h. c. Ignacy Mościcki, in the domains of inorganic technology, technical electrochemistry, and allied subjects. The following four groups are distinguished in the review: 1) electric furnaces for oxidation of nitrogen, and for synthesis of hydrogen cyanide, 2) absorption towers for dilute gases, 3) evaporation and concentration of nitric acid solutions, 4) other work, such as, for example, a new type of carbide oven, the separation of ammonia from water vapour, the preparation of chlorine from hydrogen chloride, the simultaneous preparation of H_2SO_4 and HNO_3, the separation of colloidal suspensions in liquids of low electrical conductivity, apparatus for creating an atmosphere in closed rooms similar to that prevailing in mountains, etc.

O działalności naukowej i technicznej Profesora Ignacego Mościckiego w dziedzinie technologji bituminu naftowego

Traveaux scientifiques et techniques du Professeur Ignacy Mościcki dans le domaine de la technologie du pétrole

Kazimierz KLING i Wacław LEŚNIAŃSKI

Nadeszło 21 czerwca 1934

Pomimo tego, że sukcesy technologiczne, zdobyte na terenie międzynarodowym w elektrotechnice i elektrochemji zapewniły profesorowi Mościckiemu, po Jego powrocie ze Szwajcarji do kraju, nazwisko jednego z najwybitniejszych fachowców w tych dziedzinach, to jednak szeroki horyzont Jego myśli nie pozwolił Mu ograniczyć się do tych tylko specjalności.

Głęboka wiara, że ze zmagań się wojennych wyłoni się ta czy inna forma niepodległości Polski, nastraja Go już w czasie wojny wyjątkowo ochotnie do pracy na tych odcinkach przemysłu, które opierają się na krajowych surowcach, a tem samem dają możność doskonalenia własnych swoistych działów przemysłu.

To też nie dziw, że przebywając stale we Lwowie, głównym ośrodku przemysłu naftowego, nie odmawia Swego zainteresowania się jego problemami.

Informowany o aktualnych zagadnieniach naftowych przez ruchliwego i pełnego inicjatywy ś. p. inżyniera Władysława Szaynoka bierze na stół swej skromnej podówczas pracowni[1]) jeszcze w r. 1916 kilka tematów, które dzięki wrodzonej intuicji technologicznej udaje Mu się szybko i pomyślnie rozwiązać.

Podsuwa Mu to myśl szerszą. Przywożąc już z zagranicy inicjatywę stworzenia w kraju placówki naukowo badawczej[2]), któraby służyła krajowemu przemysłowi, widzi obecnie korzystną chwilę realizacji Swej myśli i organizuje Spółkę „Metan", ograniczając się w niej narazie do szczuplejszych ram pracy nad zagadnieniami naukowo-technicznemi, opartemi na gazie ziemnym i ropie naftowej. Nie rezygnuje jednak nigdy z szerszej podstawy i po kilku latach doprowadza do przekształcenia skromnej spółki na stowarzyszenie społeczne — Chemiczny Instytut Badawczy — mające już dotychczas za sobą szereg lat owocnej pracy w wielu dziedzinach polskiego przemysłu chemicznego. Godnem jednak przypomnienia — zwłaszcza obecnie — jest fakt, że Chemiczny Instytut Badawczy bierze swój początek z „Metanu", a temsamem z przemysłu naftowego.

Z okazji trzydziestoletniego jubileuszu pracy naukowej i technicznej profesora Mościckiego chcemy w niniejszym artykule zestawić ważniejsze Jego prace z dziedziny bituminu naftowego, przypadające głównie na okres lwowski od r. 1916 do chwili Jego wyboru na Prezydenta Rzeczypospolitej. Poczuwamy się do tego obowiązku i z tej racji, że w ciągu wielu lat, specjalnie w dziale prac naftowych byliśmy bliskimi Jego współpracownikami, korzystając z Jego głębokiej wiedzy i tej niecodziennej, niespopolitej twórczej intuicji.

Z ważniejszych działów prac naftowych profesora Mościckiego dają się wyróżnić:

1) prace nad problemem rozdzielania naturalnych emulsyj ropnych,
2) prace nad dystylacją zachowawczą,
3) prace nad metodą otrzymywania gazoliny z gazów ziemnych drogą absorbcyjną,
4) inne prace, jak nad chlorowaniem metanu, ekstrakcją wosku ziemnego, pirogenetycznym rozkładem węglowodorów naftowych i t. p.

---

[1]) zajętej przeważnie przez Szpital wojskowy.

[2]) por. odczyt profesora Ignacego Mościckiego p. t „O powstaniu Chemicznego Instytutu Badawczego i jego zadaniach z punktu widzenia rozbudowy przemysłu chemicznego w Polsce" wygłoszony na nadzwyczajnem posiedzeniu Pol. Tow. Chemicznego dnia 1 czerwca 1922 r. Przemysł Chem. 6, 173 (1922).

I. Prace nad rozdzielaniem emulsyj wodno-olejowych.

Prace te wynikły z realnej potrzeby ratowania olbrzymich, w tysiące wagonów idących, ilości ropy naftowej w formie t. zw. ,,kału ropnego" t. j. emulsji naturalnej, które wobec braku dotychczas racjonalnej metody ich regeneracji stanowiły przykry odpadek przy produkcji ropy i najczęściej usuwane były do rzek. Zanieczyszczanie rzek spowodowały jeszcze w czasach austryjackich ustawowy nakaz budowy t. zw. ,,łapaczek", które część kału ropnego chwytały do pewnego rodzaju zatok obok urządzonych. Coroczne wylewy zabierały zazwyczaj nagromadzony kał i przyczyniały się do jego trwałego usuwania.

Problem racjonalnego oczyszczania naturalnej emulsji ropnej został przez profesora Mościckiego w r. 1917 ku zupełnemu zadowoleniu sfer przemysłowych pomyślnie rozwiązany i przysporzył zagłębiu borysławskiemu olbrzymie ilości ropy zdatnej do dalszej przeróbki[3]).

Spółka ,,Metan", a później ,,Chemiczny Instytut Badawczy", któremu oddał profesor Mościcki odpowiednie patenty, czerpał z nich przez szereg lat poważne dochody licencyjne. Zaznaczyć jednak należy, że wobec prostoty metody szereg przedsiębiorców prywatnych wykorzystywał patenty na własną rękę, tak, że cyfry przeróbki oficjalnej nie są miarą tych ilości ropy, które dzięki patentom profesora Mościckiego zostały istotnie uratowane.

Problem rozdzielania emulsyj olejowych znalazł swój wyraz w trzech patentach: w patencie podstawowym z 17 lutego 1917 r., w patencie o dociskaniu gazu obojętnego z dnia 29 marca 1918 r. i w patencie uwzględniającym metodę ciągłą z 30 marca 1918 r.

Opis patentu podstawowego[4]) brzmi:

,,Trudności wydzielenia wody z emulsyj oleju skalnego lub innych emulsyj olejowych usiłowano dotychczas usuwać przez ogrzewanie. Jednak w większości wypadków, nawet przy bardzo długim czasie odstawania, wydzielenie fazy wodnej zachodziło tylko w sposób niezupełny.

Przedmiot niniejszego wynalazku opiera się na tem, że zmniejszenie lepkości cieczy, potrzebne do szybkiego i zupełnego wydzielenia fazy wodnej, da się osiągnąć dopiero w temperaturze wyższej, którą jednak można uzyskać tylko pod ciśnieniem większem od atmosferycznego.

Aby wywołać ten stan zmniejszonej lepkości, ogrzewa się zatem emulsję w naczyniach zamkniętych do temperatur przenoszących 100° C pod ciśnieniem conajmniej 1 atmosfery ponad ciśnienie atmosferyczne, utrzymuje się ją w tych warunkach przez pewien czas, a następnie oziębia conajmniej poniżej temperatury odpowiadającej punktowi wrzenia pod ciśnieniem atmosferycznem, poczem można kolejno odbierać wydzielone fazy, wodną i olejową.

Oddzielanie wody może odbywać się przez podgrzewanie w kotłach albo przez wprowadzenie pary wodnej pod ciśnieniem do naczynia, w którem zachodzi reakcja rozdzielania. Czas potrzebny do rozdzielania zależy od składu emulsji i od wielkości zawieszonych w niej cząstek wody. Proces oddzielania można skrócić przez mieszanie emulsji w stanie zmniejszonej lepkości, poczem zawartość zbiornika pozostawia się w spokoju do oddzielania.

Przykład. Emulsję ropy naftowej świeżo z szybu dobytą ogrzewa się bez zmieszania do temperatury odpowiadającej ciśnieniu 8 atmosfer. Po 4 godzinach ogrzewania następuje rozdzielenie emulsji na 56% roztworu soli i 44% ropy (oleju skalnego). Także ogrzewanie do temperatury odpowiadającej ciśnieniu 5 do 6 atmosfer daje ten sam rezultat, jednakże oddzielanie przy równoczesnem mieszaniu wymaga wówczas około 10 godzin czasu.

Zastrzeżenia patentowe: Metoda oddzielania wody lub roztworów wodnych z emulsji oleju skalnego i innych emulsyj olejowych przez ogrzewanie, tem znamienna, że emulsje ogrzewa się do temperatur przenoszących 100° przy równoczesnem zastosowaniu ciśnienia conajmniej 1 atmosfery ponad ciśnienie atmosferyczne, ewentualnie przy równoczesnem mieszaniu".

Widać z powyższego opisu, że warunkiem pomyślnego rozwiązania problemu jest użycie zwiększonego ciśnienia, umożliwiającego w podwyższonej temperaturze takie zmniejszenie lepkości fazy olejowej i takie zmiany warunków napięcia powierzchniowego fazy dyspersyjnej, że w tych zmienionych warunkach następuje stosunkowo szybkie rozwarstwienie się obu faz, olejowej i solankowej. Przy dalszej jednak krytyce myślowej procesu przychodzi profesor Mościcki do wniosku, że do racjonalnego i możliwie dokładnego rozdzielenia się faz przyczyni się zapewnienie należytego spokoju, zwłaszcza w okresie oziębiania rozdzielonych faz, którego nie uzyskuje się przez zwykłe studzenie po uchyleniu źródła ogrzewania. Stąd wyłania się druga myśl dodatkowa o potrzebie ustawiczne-

[3]) Fabryka Olejów Mineralnych w Drohobyczu uzyskała w swych instalacjach przerabiających ,,kał ropny" z łapaczek na rzece Tyśmienicy i Łoszeni w latach 1917 — 1932: 11430 *t* ropy. Pozatem poważne ilości ropy uzyskała firma ,,Gazolina".

[4]) ,,Metan" S-ka z ogr. odp. Lwów. ,,Metoda oddzielania wody lub roztworów wodnych z emulsyj oleju skalnego i innych emulsyj olejowych" P. Nr. 164 k. 23 c) z pierwszeństwem austryjackiem z 17 lutego 1917 r.

go utrzymywania nadciśnienia podczas okresu stygnięcia przez dociskanie jakiegoś obojętnego gazu.

Treść tej nowości jest ujęta w opisie patentowym[5]) w ten sposób:

„Powszechnie znane są trudności usuwania wody lub wodnych roztworów z emulsyj oleju skalnego, olejów mineralnych i olejów ze smoły pogazowej albo usuwanie ciał stałych zawieszonych w olejach.

Próbowano już oczyszczać oleje w ten sposób, że ogrzewano zanieczyszczone oleje do wyższych temperatur, stosując równocześnie ciśnienie wyższe od atmosferycznego, przyczem odpowiednio przez to zmniejszona lepkość umożliwia oddzielanie zanieczyszczeń.

Praktyczne wykonanie tego postępowania, według którego zemulgowany i zanieczyszczony olej ogrzewa się w zbiorniku do wyższej temperatury pod ciśnieniem wyższem od atmosferycznego, utrzymuje się go w temperaturze tej przez pewien czas, następnie ochładza się conajmniej do temperatury odpowiadającej temperaturze wrzenia wody pod ciśnieniem atmosferycznem i odbiera oddzielone fazy materjału wyjściowego, wykazuje następujące wady:

1. Metoda ta wymaga pozostawienia ogrzanego pod ciśnieniem oleju przez pewien okres czasu w zupełnym spokoju dla sedymentacji i rozdzielenia się faz. Jednak przez oziębianie się wypełnionej parami wolnej przestrzeni ponad olejem zachodzi powolne skraplanie pary; pociąga to za sobą wyparowanie fazy wodnej, skutkiem czego wznoszące się ku górze bańki pary wodnej mieszają fazę olejową i zakłócają ten niezbędny dla rozdzielania spokój cieczy.

2. Najmniejsze nieszczelności armatury powodują obniżenie ciśnienia w aparacie, a przez to również wywołują daleko idące zakłócenia wymaganego spokoju; przy dłuższem używaniu aparatu zakłócenia takie tylko z trudnością dadzą się uniknąć.

3. Podobne zakłócenia spokoju cieczy ma miejsce wtedy, gdy przyśpieszy się opróżnianie aparatu, chcąc uniknąć pochłaniającego wiele czasu wyczekiwania, aż temperatura zwłaszcza fazy wodnej opadnie conajmniej do 100°.

4. W niektórych wypadkach jak np. przy przeróbce tych emulsyj smoły pogazowej, u których ciężar gatunkowy fazy olejowej jest ten sam lub prawie ten sam co ciężar gatunkowy fazy wodnej, bywa korzystniej opróżniać aparat wtedy, gdy odpowiednio ogrzana smoła, jako oddzielona oleista faza dzięki swemu wyższemu spółczynnikowi rozszerzalności, znajduje się ponad fazą wodną. Przy dotychczas znanej metodzie taki sposób postępowania nie jest jednak możliwy bez zastosowania specjalnych środków i bez naruszenia spokoju.

Wszystkie trudności te i braki usuwa nowa metoda oparta na następującym wynalazku. Istotną cechą tego wynalazku jest zwiększanie i ustawiczne utrzymywanie ciśnienia wyższego od atmosferycznego w przestrzeni wolnej zapomocą dowolnego gazu np. powietrza ścieśnionego etc. i to zarówno w czasie spokoju, jak w stadjum opróżniania aparatu, co zapewnia, nawet przy odpuszczaniu płynów w stanie ogrzanym, zachowanie zupełnego spokoju cieczy, niezbędnego dla oddzielenia i odstania się.

Jako przykład dokładności opisanej metody mogą służyć doświadczenia poczynione przy regeneracji zużytych olejów smarowych. Po ukończeniu procesu odbiera się z aparatu całą wodną fazę, potem szlam, a następnie warstwę oleju zawierającą w postaci zawiesin substancje asfaltowe, które tworzą się z samego oleju smarowego przez proces asfaltowania się w czasie ruchu maszyn. Nakoniec odchodzi całkowicie zregenerowany olej, który pod względem jakości odpowiada zupełnie olejowi świeżemu, a nawet przy niektórych gatunkach przewyższa go.

Dzięki nowej metodzie osiąga się zarazem skrócenie czasu napełniania aparatu, a to przez odpuszczanie poszczególnych faz w stanie ogrzanym, albo przez energiczne chłodzenie wewnętrzne.

Zastrzeżenia patentowe: 1. Metoda oczyszczania oleju skalnego, olejów mineralnych, smoły lub t. p. tem znamienna, że poddany czyszczeniu materjał podgrzany do wyższej temperatury pod ciśnieniem wyższem od atmosferycznego, utrzymuje się w tej temperaturze przez pewien okres czasu dla oddzielenia zanieczyszczeń, a następnie oziębia się, przyczem do przestrzeni parowej wtłacza się dowolny gaz obojętny, np. powietrze lub t. p. aby uniemożliwić proces gotowania i odparowania, wywołany przez oziębianie się przestrzeni parowej albo przez nieszczelności armatury.

2. Metoda według zastrzeżenia 1, tem znamienna, że do przestrzeni parowej wtłacza się dowolny gaz, np. powietrze lub t. p. jeszcze przed rozpoczęciem procesu oziębiania, a to w tym celu, aby umożliwić odpuszczanie oddzielnych faz oczyszczonego materjału w stanie podgrzanym bez obawy spowodowania procesu gotowania i odparowywania przy zwiększeniu przestrzeni parowej".

Z obu opisów patentowych wynika, że treścią nowości była metoda oczyszczania emulsyj metodą najprostszą, perjodyczną, kiedy ogrzewało się „kał ropny" w szczelnych

---

[5]) „Metan" S-ka z .o o. Ignacy Mościcki i Kazimierz Kling Lwów. „Metoda oczyszczania oleju skalnego, olejów mineralnych, olejów ze smoły pogazowej lub t. p.". P. Nr. 160 Kl. 23 b1 z pierwszeństwem austryjackiem z dn. 29 marca 1918 r.

kotłach wytrzymujących parę atmosfer nadciśnienia i oziębiało bez dociskania obojętnego gazu lub dociskając go podczas okresu stygnięcia.

Wprowadzona na terenie borysławskim metoda perjodyczna prof. Mościckiego, zwana też „metodą Metanową" przyjęła się szybko, zapoczątkowana przez ówczesną rządową Fabrykę Olejów Mineralnych w Drohobyczu, która jako obecny „Polmin" stosuje ją dotychczas dla kału ropnego chwytanego w swych „łapaczkach". Bliższe szczegóły metody perjodycznej znajdują się w artykule profesora Mościckiego[6]), który ukazał się w roku 1917, a który w obecnem rekapitulacyjnem zestawieniu Jego prac w ważniejszych ustępach przytaczamy:

„O ile ropa naftowa i jej frakcje są w wodzie nader trudno rozpuszczalne, o tyle łatwo tworzą z wodą lub z roztworami wodnymi mniej lub więcej trwałe emulsje.

Jest rzeczą fizycznie usprawiedliwioną, że o ile uda się jedną fazę ciekłą rozbić na bardzo drobne kuleczki, wówczas przy nader dużej krzywiźnie ich powierzchni zmienia się tak napięcie powierzchniowe, iż tworzy się — przy odpowiedniej lepkości obu faz — trwała emulsja.

Łatwość emulgowania się rop i ich frakcyj wyższych tłómaczą też i właściwym ich składem chemicznym, odnosząc ją do obecności małych ilości mydeł naftenowych.

Emulsje surowej ropy są albo naturalne, wydobywające się z szybów wraz z ropą, lub też tworzą się sztucznie (np. przez wprowadzanie pary nieszczelnemi rurami przy ogrzewaniu zbiorników, przedgrzewaczy i t. p.).

Emulsje naturalne występują w mniejszych lub większych ilościach we wszystkich prawie terenach, obfitujących w ropę naftową.

Tego rodzaju emulsje naturalne zawierają najczęściej nie wodę słodką, ale słoną, wykazującą skład solanek, towarzyszących pokładom naftowym.

Rozważania geologiczne pozwalają wnosić, że gros emulsji naturalnej występuje na granicy między solanką, układającą się w horyzontach niższych, a górną warstwą ropną, jako od niej lżejszą.

Tak zwane zawodnione szyby, przy których dochodzimy już do granicy ropno-wodnej obfitować też muszą w naturalne emulsje, co stwierdzają u nas należycie szyby tustanowickie.

W gwarze borysławskiej określają tamtejszą naturalną emulsję nazwą „kału ropnego", emulsję natomiast lekkich rop zachodnio-galicyjskich określają niejednokrotnie nazwą „czerwonicy", pochodzącą od rdzawoczerwonej barwy tej emulsji.

Tak „kał" jak „czerwonicę", zawierające 40—60% solanki, ze względu na trudności przy procesie dystylacji w rafineryach (szumienie, przerzucanie, nagryzanie ścian kotłów z powodu wydzielającej się soli i t. p.) uważano najczęściej za materyał odpadkowy i jako taki usuwano do rzek.

Do emulsyj sztucznych zaliczyć też należy wszelkie emulsje dystylatów ropnych. Tworzą się one tem łatwiej, im wyższy jest ciężar gatunkowy frakcji, a tem samem jej lepkość. Znaną jest uporczywość tworzenia się emulsyj wyższych frakcyj olejowych przy procesie rafinacyi.

Do niepożądanych i przykrych zjawisk w technice zaliczyć należy też emulgowanie się olejów smarowych, spotykających się z parą wodną w maszynach i turbinach parowych. Tam to olbrzymie ilości drogiego oleju smarowego w stosunkowo krótkim czasie emulgują się z łatwością z wilgotną parą wodną, tworząc drobną zawiesinę o kilkudziesięciu niekiedy procentach wody.

Nie brakło też w technice rozlicznych metod polecanych do regeneracji tak naturalnych jak sztucznych emulsyj olejowych, wszystkie jednak znane dotychczas cechuje kosztowność lub niekompletność działania.

Dla odwadniania zemulgowanej ropy zalecają należyte przedgrzewanie wężownicami parowemi lub gorącemi pozostałościami, co niewątpliwie działa do pewnego stopnia, dalekie jest jednak od zupełności.

Inna kategorja wyłączności patentowych stara się zwiększyć ciężar gatunkowy fazy wodnej przez sztuczne obciążenie solami, lub t. p. Znane są też metody wskazujące na łatwość rozbijania się emulsyj przy użyciu ostrych sproszkowanych materjałów (ostrego piasku, opiłek metalowych i t. p.[7]).

Nie brak też interesujących, na zgoła innych zasadach opartych metod, jak np. metoda Cottrella polegająca na wprowadzaniu emulsji w silne pole elektrostatyczne, skutkiem czego poruszające się drobne kropelki łatwiej ze sobą się zlewają.

Uznawszy aktualność sprawy łatwego i taniego rozdziału emulsyj ropnych i olejowych, zajęliśmy się nią i przeprowadziliśmy szereg prób, mających na celu rozwiązanie tego ważnego problemu.

Wychodząc z założenia, że zmniejszenie lepkości skutkiem ogrzania sprzyja łączeniu się kropelek wodnych emulsji, poszliśmy dalej w tym kierunku i postanowiliśmy czynić próby rozdziału pod wyższem ciśnieniem w

---

[6]) Prof. I. Mościcki i Dr. K. Kling. O wodnych emulsjach olejowych i ich rozdziale. Metan 1, 121 (1917).

[7]) bardzo korzystnie na rozdzielanie się emulsyj działa też dodawanie fenoli, stosowane według doświadczeń i patentów Dr. T. Kuczyńskiego, wprowadzone do przemysłu później w r. 1922. Przemysł Chem. 7, 48 (1923).

nadziei, że zmniejszenie lepkości przy wyższej temperaturze, odpowiadającej zwiększonemu ciśnieniu, sprzyjać będzie rozdziałowi faz i skróci czas tegoż rozdziału.

Badania eksperymentalne, wykonane na emulsji słodko-wodnej pochodzącej ze zbiorników Miejskich Zakładów Elektrycznych we Lwowie, jakoteż na oryginalnej emulsji naturalnej, słono-wodnej pochodzącej ze szybu „Mamcia" w Borysławiu potwierdziły w zupełności przypuszczenia.

Pierwsze badania przeprowadzone w rurach szklanych, zatopionych w piecu kanonowym z emulsją słodko-wodną pozwalały wnosić, że nasze przewidywania są słuszne.

Rezultaty doświadczeń były bez zarzutu gdyśmy przeszli do badania większych próbek i zamiast rur użyli większego autoklawu laboratoryjnego.

Schodząc coraz niżej z temperaturą i ciśnieniem od 8-iu atmosfer wdół, przekonaliśmy się, że z emulsji naturalnej, pochodzącej ze szybu „Mamcia", o średniej zawartości solanki 56% oddzielić można w przeciągu 2 godzin już przy użyciu 2-ch atmosfer nadwyżki ciśnienia prawie całą ilość solanki, tak, że analiza dystylacyjna części ropnej nie wykazywała więcej niż 0,2 — 0,4% wody.

Ogrzewanie porównawcze tej samej emulsji w temperaturze 100° bez użycia nadwyżki ciśnienia nawet przez 12-cie godzin nie wydzieliło więcej niż 1/3 solanki, która i tak pochodziła z większych kropelek, łatwiej się zlewających, podczas gdy dalsze rozdzielanie się emulsji było coraz trudniejsze i powolniejsze.

Do podobnie pomyślnych rezultatów dochodziliśmy również przy badaniu metodą ciśnieniową „czerwonicy" zachodnio-galicyjskiej, pochodzącej z Ropienki. Przy zawartości solanki dochodzącej do 70% otrzymywaliśmy po oddzieleniu ropę o zawartości paru dziesiętnych procentu wody (ciśnienie: 2—3 atmosfer; czas: 2 godziny).

Trudności w rozdziale kałów naturalnych zachodziły najczęściej tylko wówczas, gdy obok wielkiej ilości gliny w formie delikatnego iłu było tylko niewiele części bitumicznych[8]).

Próby stosowania na większą skalę fabryczną naszej metody rozdziału kału ropnego, którą zgłosiliśmy do ochrony patentowej dla firmy „Metan" S-ka z o. o. we Lwowie dały bardzo zadowalające wyniki.

Sprawą przeróbki emulsyj naszą metodą zainteresowała się firma „Gaz ziemny" S-ka z o. o. we Lwowie i rozpoczęła przeróbkę kału przy kopalni „Felicya Renata" w wybudowanem do tego celu urządzeniu w Tustanowicach.

[8]) Przy próbie kału o zawartości 7,3% iłu, 11,2% ropy, 81,5% solanki, wydzielanie ropy było niezupełne.

Następną, jeszcze na większą skalę urządzoną instalacyę przeróbki kału ropnego naszą metodą, pochodzącego z „łapaczki" na rzece Łoszeni umieściła drohobycka Fabryka Olejów Mineralnych".

Bliższe szczegóły nowej metody na tle innych metod stosowanych do rozdziału emulsyj ropnych znaleźć można w artykule Dr. St. Pilata i inż. W. Piotrowskiego[9]).

W parę miesięcy po wprowadzeniu do przemysłu metody perjodycznej, opracowuje profesor Mościcki projekt uwzględniający dalsze doskonalenie metody przez zastosowanie metody ciągłej do procesu rozdzielania naturalnej emulsji ropnej, która wkrótce zostaje zakupiona przez Karpackie Towarzystwo Naftowe.

Nową myśl patentową[10]) ilustruje przytoczony poniżej opis:

„Znaną jest metoda oddzielania wody albo wodnych roztworów z emulsji oleju skalnego, olejów mineralnych i olejów smołowych w ten sposób, że zanieczyszczone oleje ogrzane pod wyższem od atmosferycznego ciśnieniem do wyższej temperatury, utrzymuje się przez pewien czas w tym stanie zmniejszonej lepkości, następnie oziębia się co najmniej do temperatury, odpowiadającej temperaturze wrzenia wody, pod ciśnieniem atmosferycznem, poczem zosobna odbiera się oddzielone fazy, przyczem ten sam proces powtarza się zawsze z nową partją oleju. Niniejsza metoda dotyczy ulepszenia znanego sposobu w tym sensie, że proces można wykonywać nie perjodycznie, lecz sposobem ciągłym, przez co oszczędza się czas, pracę i energję cieplną, a zarazem wyzyskuje się lepiej aparaty służące do wykonywania metody.

Istota nowej metody polega na tem, że poddaną czyszczeniu emulsję olejową tłoczy się przez ogrzane naczynie, ogrzane przewody rurowe lub t. p., gdzie podgrzewa się ją ponad 100° pod ciśnieniem wyższem od atmosferycznego. Zbiornik będzie napełniał się powoli, przyczem w czasie powolnego wznoszenia się cieczy zachodzi rozdział obu składników tak, że odwodniona faza olejowa może wypływać przez przewidziany na górze zbiornika wentyl ciśnieniowy, zaś faza wodna zbierająca się w dolnej części zbiornika może po odstaniu odpływać przez umieszczony u dołu zbiornika wentyl ciśnieniowy.

Ogrzaną emulsję trzeba wprowadzać do zbiornika tak wolno i w taki sposób ją tam

[9]) Ueber die Verarbeitung von Rohölemulsionen. Bergbau u. Hütte 161 — 263 (1918). Referat z tego artykułu K. Klinga: O przeróbce emulsji ropnej. Metan 2, 92 — 96 (1918).

[10]) „Metan" S-ka z o. o. Ignacy Mościcki i Kazimierz Kling. Lwów. „Metoda i urządzenie do ciągłego oddzielania wody lub wodnych roztworów soli z emulsyj oleju skalnego lub innych emulsyj olejowych". P. Nr. 167 Kl. 23 c) z pierwszeństwem austryjackiem z dn. 30 marca 1918 r.

rozprowadzać, by w płynie znajdującym się już wewnątrz zbiornika nie wywoływać żadnych szkodliwych prądów, które mogłyby zakłócać spokój niezbędny dla rozdzielania faz. Osiąga się to najlepiej w ten sposób, że to wprowadzenie emulsji rozkłada się możliwie na cały przekrój zbiornika tak, że wypływ z poszczególnych otworów rozdzielczych może odbywać się tylko powoli.

W czasie wykonywania procesu zawartość zbiornika składa się z następujących warstw:

W dolnej części zbiornika znajduje się faza wodna; ponad nią jest warstwa emulsji uzupełniana ciągle zapomocą wspomnianych urządzeń dopływowych; ponad nią mamy warstwę emulsji o coraz to mniejszej w kierunku ku górze zawartości wody, podczas gdy w górnej części zbiornika znajduje się olej czysty i odwodniony.

Przy emulsjach olejowych rozdzielających się trudno, które wymagają do rozdzielenia dłuższego czasu, umieszcza się najracjonalniej dwa lub więcej zbiorników za sobą.

Niekiedy korzystnie bywa wbudować we wnętrzu zbiornika szereg powierzchni zaporowych, które mają za zadanie przeciwdziałać powstawaniu niepożądanych prądów w sferze emulsji.

Jako takie powierzchnie zaporowe i tłumiące mogą służyć płyty lub tace z otworami, siatki lub t. p.

Zastrzeżenia patentowe: 1. Metoda oddzielania wody lub wodnych roztworów soli z emulsji oleju skalnego lub innych emulsyj olejowych, tem zamienna, że emulsję olejową, ogrzaną do wyższej temperatury pod ciśnieniem wyższem od atmosferycznego, przeprowadza się ciągłym strumieniem przez zbiornik izolowany od strat ciepła, w którym panuje ciśnienie wyższe od atmosferycznego, przyczem ciecz przebywa we wnętrzu zbiornika przez czas potrzebny do rozdzielenia i wnosi się w nim ku górze, a równocześnie zapobiega się powstawaniu prądów szkodliwych dla rozdzielania i osadzania się tak, że odwodniona faza olejowa może odpływać stale górą, zaś zbierająca się u dołu faza wodna stale lub perjodycznie odpływać u dołu zbiornika.

2. Urządzenie do wykonywania metody według zastrzeżenia 1, tem znamienne, że we wnętrzu zbiornika umieszcza się powierzchnie zaporowe celem zapobieżenia szkodliwym prądom".

Karpackie Towarzystwo Naftowe po zakupieniu licencji buduje w swych warsztatach w Gliniku Marjampolskim szereg aparatów ciągłych i rozpowszechnia je tak na terenach własnego przedsiębiorstwa, jak też sprzedaje je przedsiębiorstwom obcym. Aparaty ciągłe systemu prof. Mościckiego zwane ,,Metanami" znalazły praktyczne zastosowanie w kilkudziesięciu instalacjach. Zakupiły je między innemi takie koncerny i firmy jak: Galicyjskie Karpackie Towarzystwo Naftowe, ,,Nafta", ,,Fanto", ,,Dąbrowa", Gartenberg & Schreier, Naftowy Przemysł Małopolski i inne.

Szczegóły aparatów ciągłych, których wyłączne zastępstwo z wyjątkiem Stanów Zjednoczonych Ameryki posiadało Galicyjskie Karpackie Naftowe Towarzystwo Akcyjne, dawniej Bergheim i Mac Garvey, podane są w artykule inż. Leona Burka[11]).

Bliższe omówienie zasady nowej metody ciągłej rozdzielania emulsyj wodno-olejowych znajdujemy w dawniejszym artykule prof. Mościckiego[12]), który w tym miejscu w najważniejszych ustępach przytaczamy:

,,Już poprzednio podano [,,Metan" 1, str. 121 i nast. (1917)] krótką wzmiankę o opracowaniu nowej metody rozdzielania emulsyj olejowych i o jej zastosowaniu na większą skalę fabryczną w zagłębiu borysławskiem do przeróbki obficie tam występującej naturalnej emulsji ropnej t. zw. ,,kału ropnego".

Treścią niniejszego artykułu będzie bliższe omówienie wspomnianej metody, jej zalet i wad, oraz doniesienie o dalszych jej ulepszeniach.

Zanim przejdzie się do krytycznego rozpatrzenia samych metod, warto parę słów poświęcić zjawisku tworzenia się trwałych emulsyj.

Emulsję dwóch nierozpuszczalnych w sobie cieczy możemy uważać jako mieszaninę niejednorodną z obu cieczy, z których przynajmniej jedna znajduje się w stanie daleko posuniętego rozpylenia (dyspersji).

Najważniejszemi czynnikami trwałości emulsyj, są stopień dyspersji i lepkość składników, gdyż od obu tych czynników zależy napięcie powierzchniowe oddzielnych rozpylonych cząstek kształtu kulistego.

To właśnie napięcie powierzchniowe przeciwdziała bezpośrednio zlewaniu się oddzielnych kuleczek, uniemożliwiając samorzutne rozdzielenie się obu faz pod wpływem różnic gęstości.

Nasze metody rozdzielania trwałych emulsyj korzystają z faktu, że w wyższych temperaturach zmniejsza się napięcie powierzchniowe cieczy. A ponieważ zmniejszenie się napięcia powierzchniowego takich olejów jak olejów ropnych w stopniu wystarczającym do rozdzielenia ich trwałych emulsyj wodnych następuje dopiero w temperaturach wyższych niż 100°C, przeto stosujemy nadwyżkę ciśnienia, chcąc przez ogrzanie umożliwić rozdzielenie się obu faz: olejowej i wodnej.

[11]) inż. Leon Burek: Opis oczyszczalnika emulsyj ropnych ,,Metan" systemem ciągłym. Przemysł Chem. **7**, 281—289 (1923).

[12]) Prof. I. Mościcki i Dr. K. Kling. ,,O nowych metodach technicznych rozdziału emulsyj wodno-olejowych". Przemysł Chem. **4**, 2, (1920).

Dotychczas wprowadzone na większą skalę fabryczną urządzenia techniczne do rozdzielania naszą metodą naturalnej emulsji ropnej, składają się w zasadzie z kotła zamkniętego hermetycznie, opatrzonego manometrem, ogrzewanego czyto gazami spalenia czyto zapomocą pary w sposób bezpośredni lub pośredni.

Odpowiednia armatura, składająca się z rurociągów zasilających i odpustowych dopełnia urządzenia.

Proces rozdzielania odbywa się tutaj w sposób perjodyczny. Napełnia się kocioł do przewidzianej wysokości i nagrzewa jego zawartość do temperatury 120° — 140°C, zależnie od jakości emulsji, przyczem ciśnienie wywołane sumą prężności obu faz podnosi się do wysokości 2 — 6 atmosfer. W tym stanie podniesionej temperatury utrzymuje się zawartość kotła przez 2 — 4 godzin zależnie od rodzaju emulsji, co zazwyczaj w zupełności wystarcza do kompletnego rozdzielenia emulsji na fazę olejową i wodną.

Nieodzownym warunkiem należytego rozdzielania się obu faz jest jaknajwiększa szczelność kotła i jego armatury, a zwłaszcza tej części, która styka się z fazą parową. Gdyby bowiem para mogła wydostawać się, wywołany skutkiem tego ubytek ciśnienia powodowałby wrzenie dolnej fazy wodnej, a temsamem szkodliwe krążenia w cieczach.

Przy opróżnianiu kotła należy uważać, aby przez nieodpowiednie operowanie wentylami nie spowodować spadku ciśnienia w kotle poniżej prężności par fazy wodnej, a skutkiem tego, aby nie wywołać jej wrzenia i tworzenia się na nowo emulsji. Aby uniknąć tych szkodliwych zaburzeń można przed opróżnieniem kotła ochłodzić fazę wodną poniżej 100°C, albo też cały proces opróżniania przeprowadzić przy sztucznie wytworzonej nadwyżce ciśnienia.

Tyle o metodzie już poprzednio opublikowanej.

Obecnie przechodzimy do sprawozdania z poczynionych ulepszeń, mających na celu wykonywanie procesu rozdzielania emulsyj wodno-olejowych nie perjodycznie, ale sposobem ciągłym, przez co oszczędza się czas, pracę i energję cieplną, a zarazem wyzyskuje się lepiej aparaty, służące do wykonywania tej metody.

Istota nowej metody polega na tem, że poddaną przeróbce emulsję olejową przetłacza się pod ciśnieniem w sposób ciągły przez system podgrzewaczy do większego, najodpowiedniej pionowo ustawionego zbiornika, izolowanego należycie od strat ciepła. W tym zbiorniku emulsja, już poprzednio podgrzana, podnosi się zwolna ku górze. Przekrój i wysokość zbiornika są tak dobrane, że cząstki przepływającej przezeń emulsji muszą pozostawać parę godzin (2 — 4) w podwyższonej temperaturze, wystarczającej do rozdzielenia faz. Podczas tego powolnego wznoszenia się cieczy w zbiorniku zachodzi rozdział obu składników tak, że w górze zbiornika już zupełnie odwodniona faza olejowa wypływa automatycznym wentylem ciśnieniowym, a faza wodna, zbierająca się u dołu odpływa wentylem dolnym.

W czasie trwania procesu zawartość zbiornika, pozostającego w ciągłym choć powolnym ruchu, składa się z następujących warstw: w dolnych częściach zbiornika znajduje się faza wodna, ponad nią warstwa emulsji o coraz mniejszej ku górze zawartości wody, podczas gdy w górnej części zbiornika znajduje się olej czysty i odwodniony.

Jak widzimy z tego obrazu w zbiorniku używanym w tej metodzie brak jest zupełnie fazy parowej w odróżnieniu od metody perjodycznej. Osiąga się to nastawiając automatyczny wentyl odpływowy dla fazy olejowej na ciśnienie wyższe aniżeli suma prężności obu faz ciekłych. Skutkiem takiego urządzenia wyklucza się z góry możliwość wrzenia cieczy, a tem samem zapewnia się pożądany dla procesu rozdzielania się spokój w zbiorniku.

Aby nie dopuścić do zaburzeń, powodowanych niepożądanem krążeniem cieczy pod wpływem różnic temperatury, wnętrze zbiornika zaopatrzone jest w odpowiednie blaszane przegrody, zmuszające cząsteczki cieczy do przebywania dłuższej drogi. Podczas, gdy górny wentyl w miarę wtłaczania pompą emulsji przepuszcza automatycznie oczyszczony i gorący olej, utrzymując ciśnienie w zbiorniku na stałym poziomie, wentyl dolny tak się nastawia ręcznie[13]) i od czasu do czasu reguluje, aby oddzielona faza wodna utrzymywała pewien przepisany poziom w zbiorniku. Rzecz prosta, że stosunek ilościowy obu faz, wodnej i olejowej nie jest stały i zmienia się z rodzajem emulsji.

Możliwość prowadzenia procesu w sposób ciągły pozwala regenerować dużą część energji cieplnej, użytej do podgrzania emulsji. Jeden z podgrzewaczy emulsji może być użyty jako chłodnica dla gorącej fazy wodnej, drugi dla fazy olejowej, tak że w trzecim podgrzewaczu zasilanym parą wodną pod ciśnieniem trzeba doprowadzić już stosunkowo tylko niewiele świeżej energji cieplnej.

Już z tego ogólnego opisu widzimy, jak wiele zalet wykazuje system ciągły w porównaniu do perjodycznego, a więc dużą oszczędność energji cieplnej, większą wydajność aparatury i większe zautomaty-

---

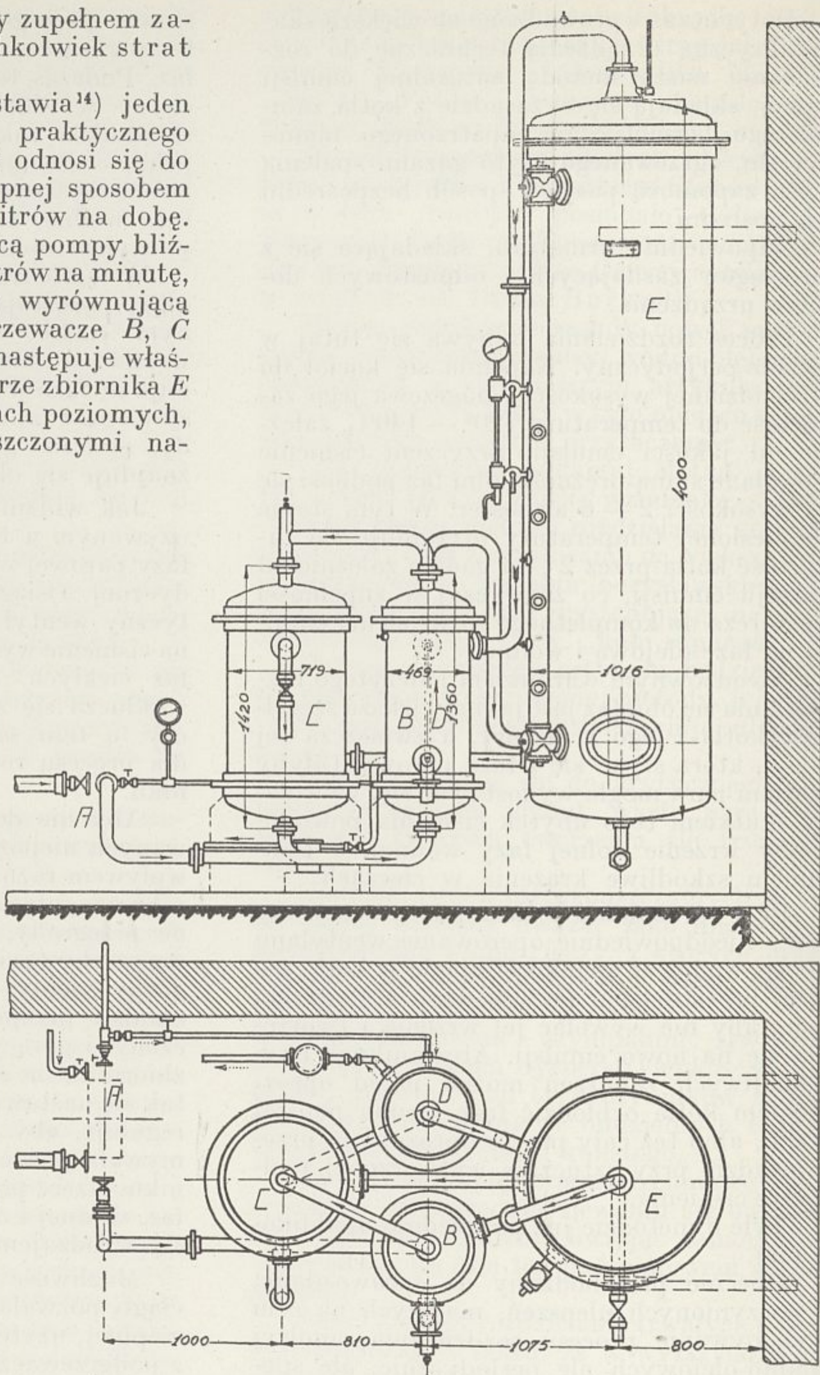
[13]) Oczywiście, że i tutaj można zastosować wentyl regulowany automatycznie, korzystając z różnicy gęstości obu faz. Jednak nie chcąc komplikować mechanizmu urządzenia nie wprowadzamy na razie wentyla automatycznego.

zowanie ruchu procesu przy zupełnem zabezpieczeniu oleju od jakichkolwiek strat jego lotniejszych części.

Załączona rycina 1 przedstawia[14]) jeden z przykładów zastosowania praktycznego omawianej ostatnio metody i odnosi się do projektu przeróbki emulsji ropnej sposobem ciągłym o sprawności 25 000 litrów na dobę.

Emulsję tłoczy się zapomocą pompy bliźniaczej *A* o sprawności ok. 18 litrów na minutę, zaopatrzonej w powietrznię wyrównującą ciśnienie kolejno przez podgrzewacze *B*, *C* i *D* do zbiornika *E*, w którym następuje właściwy proces rozdzielania. Wnętrze zbiornika *E* jest wypełnione systemem blach poziomych, opatrzonych otworami umieszczonymi naprzemian w środku, to znów w bliskości ścian zbiornika. Taki układ otworów zmusza ciecz do odbywania większej części swej drogi w kierunku poziomym. Celem łatwiejszego oczyszczania wnętrza zbiornika, omawiane przegrody ujęte są w oddzielne pakiety, które można z łatwością wyjmować. Ze zbiornika *E* wypływa górnym wylotem czysty, gorący olej (ok. 150°), oddaje część swego ciepła świeżej emulsji w podgrzewaczu *B*, a następnie przechodzi przez automatyczny wentyl ciśnieniowy, nastawiony na ok. 5 *atm* do miejsca przeznaczenia. Pozbawiona oleju faza wodna (przy naturalnej emulsji ropnej zazwyczaj wysoko procentowa solanka) wypływa u dołu zbiornika i oddając część swego ciepła emulsji w podgrzewaczu *C*[15]) opuszcza go ręcznie regulowanym wentylem.

W tych dwóch podgrzewaczach, dzięki samej tylko regeneracji ciepła podnosi się temperatura emulsji do ok. 110°. Dalsze ogrzanie do temperatury ok. 151° C odbywa się w podgrzewaczu *D* zapomocą pary pod ciśnieniem. Ciśnienie pary służącej do zasilenia podgrzewacza *D* i pompy bliźniaczej przewidziane jest na 7 *atm*.



Rycina 1.

Celem umożliwienia regulowania wentyla ręcznego, przewidziano wzdłuż całej wysokości zbiornika *E* dwucalową rurę, łączącą górną fazę czystego oleju z dolną fazą wodną, w której stykają się obie fazy bezpośrednio z pominięciem warstwy emulsji. Na tej rurze dopiero pomieszczony jest wodowskaz i szereg kurków próbnych.

Dla kontroli ruchu umieszczono szereg termometrów i manometrów. Cały system wraz z rurociągami jest należycie izolowany

[14]) Strzałka ⟶ oznacza drogę emulsji; strzałka ·······⟶ drogę wody względnie solanki i pary; strzałka ⋙⟶ drogę czystego oleju.

[15]) Przy tych gatunkach emulsyj, które dają olej o punkcie krzepnięcia stosunkowo wysokim, nastręczających trudności w ich tłoczeniu jest wskazanem najpierw podgrzewać świeżą emulsję gorącą solanką, a dopiero następnie czystym gorącym olejem. Jest to odwrotnie niż na rysunku.

przed stratami ciepła. Główniejsze wymiary instalacji uwidocznia rysunek.

Poniżej podajemy w krótkości daty pozwalające na dokładniejszą orjentację w bilansie energetycznym tak systemu perjodycznego, jak ciągłego.

Weźmy dla przykładu pod uwagę jeden wagon t. j. 10 000 *kg* 50% emulsji. Przyjmijmy dla prostoty, że ciepło właściwe fazy wodnej wynosi 1, ciepło właściwe oleju 0,5. Do nagrzania 5 000 *kg* fazy wodnej od temperatury 20° do 151° (4 atmosfery ciśnienia) potrzebujemy 660 000 *Kal*, do ogrzania zaś 5000 *kg* oleju o tę samą ilość stopni potrzebujemy 330 000 *Kal*, tak, że do rozdzielenia jednego wagona powyższej emulsji sposobem perjodycznym musimy doprowadzić sumarycznie 990 000 *Kal*. Ponieważ przy systemie ciągłym ogrzanie emulsji od temperatury 20° do 110° odbywa się kosztem ciepła regenerowanego, więc z zewnątrz doprowadzić musimy tylko tyle ciepła, aby ogrzać emulsję w granicach od 110° do 151°, t. j. okrągło 1/3 część tego ciepła, którego musimy użyć przy stosowaniu systemu perjodycznego, a zatem tylko 330 000 *Kal*.

Mając do dyspozycji energję cieplną — jak to zazwyczaj bywa — w formie pary pod ciśnieniem i przyjmując użyteczne wyzyskanie ciepła z jednego kilograma pary choćby tylko na 500 *Kal* możemy obliczyć, że zużycie jej przy systemie perjodycznym dla 50%-ej emulsji wyniesie 1980 *kg*, podczas, gdy przy użyciu racjonalnego systemu ciągłego, regenerującego 2/3 ciepła, tylko 660 *kg* pary.

Przyjmując, że z 1 *kg* węgla otrzymuje się 5 *kg* pary, możemy powyższą energję cieplną wyrazić 132 *kg*-ami węgla, co czyni 1,32% węgla w stosunku do 50% emulsji, lub 2,64% w stosunku do czystego oleju.

Warto zwrócić uwagę, że wobec tak niskich kosztów energji cieplnej przy stosowaniu metody ciągłej, opłaciłoby się przerabianie tą metodą w pewnych razach nawet całej ilości ropy wraz z emulsją, bez dotąd w praktyce borysławskiej stosowanego usuwania emulsji drogą podgrzewania parą w odstajnikach, który to sposób jest nieracjonalny ze względu na wysoce nieekonomiczne zużycie pary i pracy ludzkiej, jakoteż z powodu poważnych strat lotniejszych benzyn. Należy bowiem zaznaczyć, że przy stosowaniu metody ciągłej wystarczy jeden człowiek do obsługi urządzenia choćby na bardzo dużą produkcję, a straty benzyn są wykluczone.

Następujący przykład uwidoczni liczbowo rentowność metody dla ropy stosunkowo mało zanieczyszczonej.

Z rachunku przeprowadzonego w sposób analogiczny — jak wyżej — wynika, że dla ropy zawierającej 85% oleju, a 15% wody zużycie energji cieplnej przy stosowaniu naszego systemu wynosi na 1 wagon emulsji tylko 506 *kg* pary t. zn. okrągło 100 *kg* węgla, czyli 1% w odniesieniu do ropy o 15% wody, względnie solanki".

Nowości patentowe opisane powyżej, które przyjęły się na wielką skalę w przemyśle naftowym dały profesorowi Mościckiemu asumpt do zastosowania zasady rozdzielania emulsyj olejowych również do regeneracji zużytych olejów smarowych. O tem zastosowaniu czytamy już w r. 1919[16]):

,,Nader pomyślne rezultaty otrzymaliśmy przy doświadczeniach nad regeneracją olejów smarowych zemulgowanych w maszynach parowych i turbinach[17]). Wiadomo, jak kosztowne, a jak niezupełnie działające są dotychczasowe urządzenia regeneracyjne emulsyj olejów maszynowych, polegające głównie na stosowaniu filtrów (bawełnianych i t. p.). Próba oleju cylindrowego pochodzącego z Miejskich Zakładów Elektrycznych we Lwowie oczyszczana w tamtejszej instalacji filtrowej, wykazywała jeszcze 44% wody emulsyjnej. Po użyciu naszej metody ciśnieniowej wydzielenie było zupełne, tak, iż otrzymało się olej pierwiastkowej jakości.

Spółka ,,Metan" zachęcona pomyślnemi wynikami prac nad rozdziałem emulsji olejów smarowych, zajęła się konstrukcją wygodnego i prostego regenatora".

Ulepszenie aparatury regeneracyjnej, której licencje zakupiła firma L. Zieleniewski w Krakowie, znalazło wyraz w kombinacji dociskania do cieczy wywołującego nadciśnienie gazu trwałego, konieczne do spokojnego rozdziału dwufazowej emulsji — zawartej w patencie z r. 1925 [18]) zgłoszonej na Chemiczny Instytut Badawczy. Opis patentu z zastrzeżeniami brzmi:

,,Regenerowanie zużytych olejów smarowych, a więc wydzielenie z nich wody i t. p. zanieczyszczeń, da się osiągnąć w pewnym stopniu przez ogrzewanie do wyższych temperatur w zamkniętych naczyniach pod ciśnieniem, przyczem wskutek zmniejszonej lepkości odbywa się łatwiej proces osadzania zanieczyszczeń. Sposób ten jednak posiada tę wadę, że podczas ogrzewania oleju zawarta w nim woda gwałtownie paruje, a wskutek tego ciecz znajduje się w ustawicznym ruchu, który przeszkadza spokojnemu osadzaniu zanieczyszczeń, zwłaszcza ciał asfaltowych.

Niniejszy wynalazek ma na celu prowadzenie regeneracji olejów smarowych przy zachowaniu zupełnego spokoju cieczy podczas całego procesu ogrzewania. Polega on na tem,

[16]) Prof. I. Mościcki i Dr. K. Kling: ,,O wodnych emulsjach olejowych i ich rozdziale" Metan 1, 125, (1917).

[17]) Na ewentualną regenerację smarów zapomocą naszej metody zwrócił nam uwagę p. inż. Stanisław Mrowec.

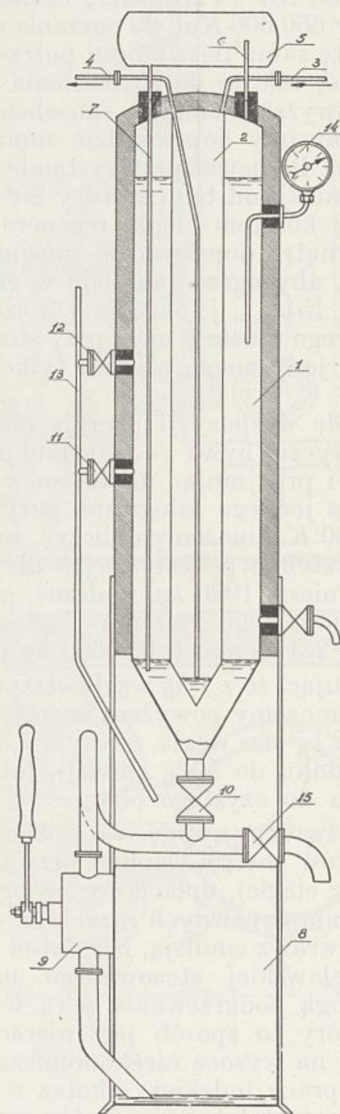
[18]) Chemiczny Instytut Badawczy. ,,Metoda i urządzenie do uwalniania olejów smarowych od zanieczyszczeń jak. wody, ciał asfaltowych i t. p. domieszek", pat. pol. 4594 kl. 23 c1

że zanieczyszczone oleje smarowe ogrzewa się do temperatur powyżej 100° pod ciśnieniem tak, by przestrzeń, w której odbywa się ogrzewanie oleju, znajdowała się od samego początku pod wysokiem ciśnieniem, wywołanem nie przez prężność pary wodnej, ale przez sam tylko gaz trwały jak powietrze, bezwodnik węglowy, wodór i t. p. Wskutek tego woda zawarta w oleju, mimo ogrzewania do temperatur ponad 100°C, nie może wydzielać pary wodnej do fazy gazowej, albowiem wówczas ciśnienie, pod jakim znajduje się woda jest znacznie wyższe, niż prężność par wodnych dla danej temperatury, a poszczególne cząstki wody przykryte olejem, nie będąc w zetknięciu z fazą gazową, nie mogą nasycić tej fazy parą wodną. Co najwyżej tylko mała ilość wody, znajdująca się na powierzchni płynu, będąc w bezpośredniem zetknięciu z fazą gazową, przechodzi w stan pary. Dzięki temu uniemożliwieniu parowania wody zawartej w oleju, ciecz podczas ogrzewania znajduje się w spokoju, a więc proces osadzania rozproszonych w oleju kropel wody odbywa się znacznie prędzej i dokładniej. Niedopuszczenie do gwałtownego ruchu cieczy, pienienia się i t. d. pozwala również na osadzanie lekkich cząstek asfaltowych, które dzięki temu dadzą się w znacznej części usunąć z oleju.

Zwiększenie ciśnienia w fazie gazowej można osiągnąć przez wtłoczenie gazu obojętnego, jak sprężonego powietrza, bezwodnika węglowego, wodoru, azotu i t. p. do systemu. Prościej jednak da się to uskutecznić zapomocą wtłoczenia cieczy, zwłaszcza regenerowanego oleju, do przestrzeni przeznaczonej jako zbiornik oleju. W ten sposób unika się użycia pomp sprężających gaz, a osiąga ten sam efekt zapomocą wygodniejszych w użyciu pomp tłoczących dla cieczy. Wtłaczany do systemu płyn spręża gaz obojętny, zamknięty wraz z olejem w systemie, i dzięki temu przy równoczesnem zmniejszeniu przestrzeni gazowej wzrasta jej ciśnienie.

Ponieważ ogrzewanie fazy gazowej jest zbędne, więc w wielu wypadkach może być korzystne wyłączenie przeważnej jej części od ogrzewania, co da się osiągnąć np. przez umieszczenie jej w oddzielnym, nie ogrzewanym zbiorniku, połączonym z pomieszczeniem, w którem odbywa się ogrzewanie oleju.

Jako przykład urządzenia, zbudowanego według opisanej metody, może służyć model, przedstawiony na załączonej rycinie 2. Urządzenie to składa się z izolowanego zbiornika olejowego w kształcie cylindra *1*, którego ogrzewanie odbywa się od wewnątrz zapomocą pary pośredniej, doprowadzanej pod stosownem ciśnieniem do wewnętrznego cylindra *2*, przez rurę *3*. Do odpływu skondensowanej wody z aparatu ogrzewającego służy rura *4*, sięgająca prawie do dna cylindra *2*. Zbiornik olejowy posiada przestrzeń dla fazy gazowej częściowo w swej górnej części, a częściowo w nieogrzewanym mniejszym zbiorniku *5*, który komunikuje się z rezerwoarem olejowym zapomocą rur *6* i *7*, przyczem rura *6* stanowi komunikację fazy gazowej w zbiorniku olejowym z fazą gazową zbiornika *5*, natomiast rura *7* służy do odpływu małych ilości wody skondensowanej, która spływa nią na dno zbiornika olejowego i w ten



Rycina 2.

sposób zostaje wyłączona od bezpośredniego zetknięcia się z fazą gazową. Napełnianie aparatu zanieczyszczonym olejem, umieszczonym w zbiorniku *8*, odbywa się zapomocą ręcznej pompy skrzydłowej *9*, która tłoczy go przez zawór *10* do zbiornika olejowego *1*. Olej, wchodząc do cylindra *1*, wypycha zawarte w nim powietrze przez zawory przelewowe *11* lub *12*. Skoro wtłaczany olej do-

sięgnie poziomu zaworu przelewowego i zacznie ściekać rurą *13* zpowrotem do zbiornika zapasowego *8*, wówczas zamyka się zawór przelewowy i tłoczy w dalszym ciągu olej pompą *9* do wnętrza zbiornika. Wskutek tego powietrze, czy inny gaz obojętny, wypełnia górną część zbiornika *1* oraz zbiornik *5*, ulega sprężeniu, a poziom cieczy podnosi się coraz wyżej. Gdy manometr *14* wykaże stosowną zwyżkę ciśnienia w urządzeniu np. 3 *atm*, wówczas zamyka się zawór *10* i rozpoczyna się ogrzewanie aparatu, wpuszczając parę wodną pod ciśnieniem do wewnętrznego cylindra *2*. Wskutek ogrzewania ciecz rozszerza się i może wypełnić prawie całkowicie zbiornik *1*, a wówczas faza gazowa prawie wyłącznie mieści się w zbiorniku *5*, przyczem jednocześnie wzrasta ciśnienie np. do 6 *atm*. Część wody w zbiorniku *1*, mianowicie ta, która znajduje się w małej ilości na powierzchni cieczy, zamienia się wówczas w parę i skrapla w chłodnym zbiorniku *5*, a następnie spływa na dno zbiornika olejowego rurą *7*, nie wywołując żadnego szkodliwego ruchu warstwy olejowej. W tak podgrzanym stanie utrzymuje się olej przez pewien czas, potrzebny dla należytego oddzielenia się wody i zanieczyszczeń. Po wyłączeniu dopływu pary ogrzewającej i oziębieniu się zawartości zbiornika spuszcza się warstwę wodną wraz z zanieczyszczeniami przez zawory *10* i *15*, zaś zregenerowany i oczyszczony olej przez zawór *16*.

Zastrzeżenia patentowe. 1. Metoda uwalniania olejów smarowych od zanieczyszczeń, jak np. wody, ciał asfaltowych i t. p. domieszek zapomocą ogrzewania powyżej 100° pod ciśnieniem, znamienna tem, że przestrzeń w której odbywa się ogrzewanie oleju, utrzymuje się od początku pod takiem ciśnieniem zapomocą samego tylko gazu trwałego, np. powietrza lub t. p. żeby woda zawarta w oleju nie mogła, mimo ogrzewania do temperatury wyższej od 100°C, wydzielać pary wodnej do fazy gazowej.

2. Metoda według zastrzeżenia 1, znamienna tem, że ciśnienie gazu trwałego uskutecznia się zapomocą wtłaczania cieczy do systemu.

3. Metoda według zastrz. 1 i 2, znamienna tem, że przeważna część fazy gazowej jest wyłączona od ogrzewania.

4. Urządzenie według zastrz. 1, znamienne tem, że zawiera pomieszczenie na olej poddany czyszczeniu, pomieszczenie na fazę gazową, utrzymującą ciśnienie w całym systemie, aparat do podgrzewania oleju, aparat do doprowadzania i odprowadzania cieczy, oraz aparat do wywoływania w fazie gazowej ciśnienia gazu trwałego.

5. Urządzenie według zastrz. 1, 2 i 4 znamienne tem, że do wywoływania w fazie gazowej ciśnienia gazu trwałego służy pompa wtłaczająca do systemu ciecz pod ciśnieniem.

6. Urządzenia według zastrz. 1, 3, 4 i 5 znamienne tem, że pomieszczenie na fazę gazową, znajduje się w osobnym zbiorniku, wyłączonym od ogrzewania'.

II. Prace nad dystylacją zachowawczą ropy naftowej.

Ulepszenie frakcjonowanej dystylacji, jako podstawowy problem przemysłu naftowego, zajmuje umysł profesora Mościckiego prawie od pierwszej chwili rozpoczęcia działalności w spółce „Metan". Rozpatrując krytycznie dotychczasowe sposoby rozdzielania składników ropy naftowej stwierdza, że zasadnicze wady znanych metod leżą w stosowaniu niewielkich powierzchni ogrzewających, małych powierzchni parowania i w niedostatecznem wyzyskaniu energji cieplnej.

W jednym z późniejszych patentów, odnoszących się do tego zagadnienia, charakteryzuje wynalazca temi słowami wady znanych systemów:

„Dotychczasowe metody frakcjonowanego rozdzielania takich mieszanin jak np. ropa naftowa, smoła z węgla kamiennego i t. p. wykazują liczne braki. Najpowszechniej używane metody opierają się na cząstkowej dystylacji dużych ilości cieczy z odpowiednio wielkich kotłów i t. p. Takie urządzenia posiadają stosunkowo niewielkie powierzchnie ogrzewające, wymagają przeto wyższej temperatury ośrodka ogrzewającego, a tem samem powodują przegrzewanie się cieczy i par na tych wysoko ogrzewanych powierzchniach, co bywa połączone z częściowym rozkładem dystylowanej cieczy; odbija się to także niekorzystnie na materjale kotłów. Powierzchnia cieczy, przez którą pary, wytwarzane przy wrzeniu, przedostają się do sfery parowej, jest również stosunkowo mała, tak, że cząstki cieczy ulegają porywaniu przez parę, a to utrudnia dokładne rozdzielenie frakcyj. Wskutek stosowania metody wrzenia dystylacja odbywa się przy temperaturach wysokich, co jest szkodliwem, zwłaszcza dla wyższych frakcyj i powoduje ich rozkład. Wprawdzie można temu przeciwdziałać przez prowadzenie dystylacji w próżni lub zapomocą przegrzanej pary wodnej, nie usuwa to jednak braków poprzednio przytoczonych. Przy dotąd stosowanych sposobach dystylacji ciecz, a zwłaszcza jej najcięższe składniki, zanim przejdą w stan pary, muszą być przez długi czas ogrzewane, aż oddystylują frakcje niżej wrzące, a to również powoduje ich rozkład. Pozatem najważniejszą wadą dotychczas używanych metod, jest nienależyte wyzyskanie energji cieplnej i jeśli istnieją sposoby, pozwalające usunąć niektóre z wymienionych braków, to pomijają jednak ekonomję cieplną procesu dystylacji".

Pierwsze usiłowania w zakresie ulepsze-

nia dystylacji datują się jeszcze z roku 1917, kiedy profesor Mościcki podejmuje myśl, by w miejsce powszechnie używanych metod, opartych na ogrzewaniu ropy do wrzenia w kotłach dystylacynjych, stosować metodę powierzchniowego jej odparowania zapomocą ogrzanego medjum gazowego, płynącego obok powierzchni zraszanych ropą naftową. W technicznem ujęciu tego pomysłu profesor Mościcki zwraca przedewszystkiem uwagę na sprawę ekonomji cieplnej i po wykonaniu prób na półfabrycznej aparaturze, ustawionej w laboratorjum fabryki ,,Azot" w Jaworznie, ujmuje zasadnicze cechy swego wynalazku w patencie polskim Nr. 158, zgłoszonym w dniu 10 września 1919 r., pod tytułem: ,,Metoda odparowywania sposobem ciągłym mieszanin, zawierających węglowodory, jak ropy naftowej, teru i t. p.". Treść tego patentu jest następująca:

,,Przy rozdzielaniu mieszanin węglowodorów przez bezpośrednie ogrzewanie gorącemi gazami spalania jest rzeczą korzystną używać gazów o stosunkowo niskiej temperaturze, a to celem unikania rozkładu węglowodorów. O ilebyśmy obniżali temperaturę tych gazów przez mieszanie ich z zimnemi gazami lub parami przed wprowadzeniem do przestrzeni parowania, to wprawdzie zapobieglibyśmy rozkładowi, ale dostępną nam energję cieplną wykorzystalibyśmy tylko w sposób nader nieekonomiczny, a pozatem rozcieńczalibyśmy pary węglowodorów wychodzących do dalszych operacji, co musiałoby pociągnąć za sobą niepotrzebne zwiększenie wymiarów aparatury.

Niniejsza nowość polega na tem, że część mieszaniny gazów i par węglowodorów, uchodzących bezpośrednio z przestrzeni parowania, bez ich poprzedniego ochładzania, miesza się z gorącemi gazami spalenia przed użyciem ich w przestrzeni parowania, przez co uzyskuje się pożądane obniżenie temperatury przy równoczesnem zachowaniu pełnej ekonomji cieplnej gazów spalenia, a to tak, jakgdybyśmy używali do parowania bezpośrednio gazów o najwyższej temperaturze, którą mamy do dyspozycji. Pozatem w całej aparaturze poza parowaniem pracujemy bez zwiększenia objętości gazów i par, co wpływa wydatnie na zmniejszenie kosztów urządzenia. Do praktycznego wykonania tej nowości wystarczy wentylator należycie termicznie izolowany, prowadzący gazy lub pary węglowodorów z przestrzeni tuż poza parownicą do gorących gazów spalenia przed parownicą.

Zastrzeżenia patentowe: Metoda odparowywania sposobem ciągłym mieszanin zawierających węglowodory, naprzykład ropy naftowej, teru i t. p. gorącemi gazami spalenia przez parowanie zapomocą bezpośredniego ogrzewania gazami, tem znamienna, że temperaturę gazów spalenia przed użyciem ich do procesu parowania obniża się do żądanej wysokości w ten sposób, iż część mieszaniny gazów i par węglowodorów, uchodzących bezpośrednio z przestrzeni parowania, miesza się bez ich poprzedniego ochładzania, z gorącemi gazami spalenia".

Wykonanie dystylacji polega tu na użyciu przestrzeni parowania w postaci pionowej kolumny, wypełnionej poziomemi tacami, po których spływa podawana w sposób ciągły na szczyt kolumny ropa naftowa.

W przeciwprądzie do cieczy przepływają przez kolumnę gazy spalenia, temperowane według metody stanowiącej istotę cytowanego patentu, powodując powierzchniowe parowanie składników ropy.

Zagadnienie wydzielenia dystylatów z mieszaniny wytworzonych par naftowych i gazowego środowiska ogrzewającego ujął wynalazca w patencie polskim Nr. 49, zgłoszonym równocześnie z poprzednio przytoczonym. Patent ten nosi tytuł: ,,Metoda kondensowania i rozdzielania na frakcje mieszanin par wytworzonych z substancyj, zawierających bitumen lub drzewnik". Brzmienie jego jest następujące:

,,Przy bezpośredniem ogrzewaniu gazami spalania substancyj, zawierających bitumen lub drzewnik, największą trudność stanowi kondensowanie par przytem wytworzonych i rozdzielenie ich na frakcje, a to z tego powodu,że pary te są bardzo rozcieńczone gazami trwałemi. Jak to wykazały doświadczenia, trudność tę powoduje przedewszystkiem zbyt raptowne oziębianie się par w aparatach kondensacyjnych, co pociąga za sobą wytwarzanie mgły, którą skondensować jest bardzo trudno. Natomiast trudności te nie zachodzą wtedy, gdy oziębianie par odbywa się bardzo powoli, w sposób stopniowy, bez raptownych spadków temperatury.

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest właśnie wykorzystanie rezultatów tych doświadczeń dla rozdzielania par na oddzielne frakcje. Pary wytworzone przez bezpośrednie ogrzewanie gazami spalenia materjałów, zawierających bitumen lub drzewnik, zmieszane z temi gazami, przeprowadza się od dołu ku górze kolejno przez szereg dobrze termicznie izolowanych kolumn deflegmacyjnych, wypełnionych materjałem ziarnistym. Zawartość każdej z tych kolumn zrasza się u góry kondensatem bezpośrednio u dołu danej kolumny odbieranym, który jest tylko bardzo niewiele schłodzony poniżej temperatury kondensacji danej frakcji. Celem uzyskania pożądanego dostatecznego spadku temperatury w kolumnie, używa się zato do zraszania dużych ilości tego kondensatu. Zapobiega to tworzeniu się mgły, a tem samem daje możność cał-

kowitego skondensowania odnośnej frakcji w danej kolumnie.

Zapomocą opisanej metody można skroplić wszystkie składniki mieszaniny par z wyjątkiem najlotniejszych, które jednak dają się w łatwy sposób skroplić przy pomocy absorbcji.

W niektórych wypadkach, a zwłaszcza przy ciągłym procesie suchej dystylacji drzewa, albo przy gazowaniu węgla w generatorach, otrzymuje się pary stosunkowo silnie już ochłodzone, które skutkiem tego zawierają w sobie dość znaczne ilości mgły powstałej przez skroplenie cięższych składników teru. Kondensacja tej mgły nastręcza wielkie trudności tak, że zachodzi wówczas potrzeba stosowania specjalnych desintegratorów, a i te nie usuwają mgły całkowicie. W takich wypadkach stosowanie opisanej metody niezupełnie prowadzi do celu. Wystarcza jednak wówczas gazy i pary idące do deflegmacji nagrzać tak, by zawarta w nich mgła przeszła z powrotem w stan pary. W tym celu jest najprościej doprowadzać do mieszaniny par i gazów przed ich deflegmacją taką ilość gorących gazów spalenia, aby mgła zamieniła się w parę.

Jeżeli tę metodę rozdzielania wykonywa się w ten sposób, że mieszaninę gazów i par wprowadza się do kolumny deflegmacyjnej u samego jej spodu, to odpływający kondensat, pomimo swej stosunkowo wysokiej temperatury, zawiera jeszcze sporo frakcyj lżejszych, gdyż ciśnienia cząstkowe tych składników lżejszych nie są dostatecznie wysokie w tej temperaturze. Gdy chodzi o bardziej dokładne rozdzielenie na frakcje, można przedłużyć kolumny deflegmacyjne ku dołowi poniżej wejścia mieszaniny gazów i par, przeznaczonych do skraplania i u samego dołu tak przedłużonych kolumn wprowadzać pewną ilość świeżych gazów spalenia, które uwalniają kondensat od lżejszych składników, należących do frakcji następnej.

Zastrzeżenia patentowe: 1. Metoda kondensowania i rozdzielania na frakcje mieszanin par, wytworzonych zapomocą bezpośredniego ogrzewania gazami spalenia substancyj zawierających bitumen lub drzewnik, tem znamienna, że pary przy tem powstające zmieszane z gazami przeprowadza się od dołu ku górze kolejno przez szereg kolumn deflegmacyjnych, wypełnionych materjałem ziarnistym, zraszanym od góry dużemi ilościami kondensatów, bardzo niewiele ochłodzonych poniżej temperatury kondensacji danej frakcji, a to celem uzyskania w kolumnach pożądanego spadku temperatury bez wywoływania zjawiska tworzenia się mgły.

2. Metoda według zastrzeżenia 1, tem znamienna, że w razie gdy gazy i pary już przed wejściem do kolumn deflegmacyjnych zawierają mgłę dystylatu, wprowadza się do nich taką ilość gorących gazów spalenia, by przeprowadzić utworzoną mgłę z powrotem w stan pary.

3. Metoda według zastrzeżenia 1 i 2, tem znamienna, że kolumny deflegmacyjne przedłuża się ku dołowi poniżej wejścia mieszaniny gazów i par, i od dołu tak przedłużonych kolumn wprowadza nieco świeżych gazów spalania, celem uwolnienia spływającego kondensatu od lżejszych składników następnych frakcyj".

Jak powyższy opis wskazuje, podał tu profesor Mościcki oryginalną metodę frakcjonowanej kondensacji mieszaniny par przez wprowadzenie ich w zetknięcie z bardzo dużemi ilościami temperowanych kondensatów, ale zato zupełnie niewiele ochłodzonych poniżej temperatury wykraplania danej frakcji, a to celem wytworzenia w kolumnach kondensujących pożądanego spadku temperatury, bez wywołania zjawiska tworzenia się mgły, co zachodziłoby przy zraszaniu kolumn zbyt ochłodzonym kondensatem. Pozwolimy sobie przytoczyć w tem miejscu opinję profesora Dr. St. Pilata[19]), który w następujących słowach scharakteryzował wielką wartość tej myśli profesora Mościckiego: ,,Ostatnio wspomniany moment zasługuje na szczególną uwagę, ponieważ zawarty w nim pomysł został z biegiem czasu przez amerykańskich konstruktorów znakomicie rozwinięty i jest przy budowie nowoczesnych urządzeń dystylacyjnych w szerokim stopniu stosowany. Jest rzeczą znaną, że zasada ta daje w nowoczesnych aparatach dystylacyjnych świetne rezultaty".

W dalszym rozwoju metody przechodzi prof. Mościcki do użycia par samych dystylatów, jako medjum przenoszącego ciepło, w miejsce początkowo proponowanych gorących gazów spalenia. Tą drogą omija wynalazca trudności, nasuwające się przy kondensowaniu par dystylatów, rozcieńczonych dużemi objętościami spalinowych gazów, niewykraplających się przy temperaturze chłodnicy. Istotą tego wynalazku jest poddanie par uchodzących z przestrzeni parowania stałemu krążeniu przez rurowy przegrzewacz, celem podgrzania ich do wyższej temperatury, a następnie z powrotem przez parownicę, w której te ogrzane pary wchodzą w bezpośrednie zetknięcie z odparowaną cieczą; wytworzony przy tem nadmiar par wyprowadza się z koła, celem wykroplenia w szeregu aparatów kondensujących. Odnośny patent polski Nr. 1027 zgłoszony dnia 6 listopada 1920 r. p. t. ,,Metoda ciągłego frakcjonowania ropy naftowej, smoły i t. p. materjałów", w najważniej-

[19]) Informacja prywatna, cytowana z upoważnienia autora.

szej swej części podaje w takich słowach opis wynalazku:

„Charakterystyczną cechą jego jest to, że przemiana cieczy w parę nie odbywa się zapomocą wrzenia, lecz drogą powierzchniowego parowania. Wynalazek ten polega na użyciu jako bezpośredniego przenośnika ciepła, ośrodka gazowo-parowego, którym są pary samych dystylatów uchodzące z przestrzeni, w której odbywa się odparowywanie cieczy, czyli z parownicy. Pary te, przed ich skropleniem zmusza się, np. zapomocą wentylatora, do stałego krążenia wkoło, a to w ten sposób, że wprowadza się je najpierw do urządzenia podgrzewającego, gdzie ogrzewają się pośrednio przez ściany podgrzewacza do temperatury, potrzebnej dla przeprowadzenia procesu parowania, i tak nagrzane wchodzą znowu do parownicy, zawierającej w swem wnętrzu duże powierzchnie parowania. Tu spotykają się w przeciwprądzie ze świeżą stale tam dopływającą cieczą, która spływa po dużych powierzchniach i oddając ciepło, nabyte w przegrzewaczu, powodują jej parowanie. Ilość wprowadzonych do parownicy przegrzanych par można regulować tak, by zawarte w nich ciepło wystarczyło do przeprowadzenia całkowitego procesu parowania w pożądanym stopniu. Dopiero nadmiar par, wytworzonych w ten sposób w parownicy, wyprowadza się z koła i poddaje stopniowemu cząstkowemu skraplaniu w szeregu urządzeń skraplających.

W pewnych razach, gdy chodzi o ochronę par wyżej wrzących, mogących łatwiej ulegać niepożądanemu rozkładowi w przegrzewaczu, można wyłączyć z opisanej cyrkulacji te wyżej wrzące składniki w ten sposób, że pary użyte do krążenia, przed wejściem do urządzenia przegrzewającego przeprowadza się przez jedno lub kilka urządzeń skraplających, w których frakcje najwyżej wrzące ulegają skropleniu. Wówczas przez podgrzewacz przechodzą tylko pary składników niżej wrzących, a więc nie tak łatwo ulegających rozkładowi w temperaturze podgrzewacza.

Dzięki kombinacji wymienionych czynników nowa metoda umożliwia prowadzenie dystylacji w sposób bardziej celowy i ekonomiczny, niż to jest możliwem przy użyciu dotychczasowych metod. Dla uwydatnienia tych zalet może służyć następujący przykład urządzenia do dystylowania ropy naftowej. Urządzenie składa się z podgrzewacza, przez który przechodzą pary dystylatów naftowych, ogrzewając się z temperatury 200° do temperatury 350°. Tak ogrzane pary wchodzą u dołu do kolumny pionowej, służącej za parownicę. Kolumna ta posiada wypełnienie o odpowiednio dużej powierzchni. U góry kolumny dopływa świeża ropa, już podgrzana przy chłodzeniu oddzielnych frakcyj, rozdzielając się równomiernie po całym przekroju wypełnienia, i ścieka ku dołowi. Po drodze swej spotyka ogrzane pary i odbierając im ciepło, przemienia się w pary benzyn, nafty i olejów. Reszta nieoddystylowana, której ilość można regulować czy to chyżością dopływającej ropy, czy też ilością doprowadzanych do kolumn ogrzanych par, odpływa stale u dołu kolumny przez urządzenie syfonowe. U góry kolumny wychodzą pary o temperaturze 200°, składają się one z par, wprowadzonych od dołu do kolumny i z par, wytworzonych przez odparowanie świeżej ropy. Z przewodu, prowadzącego pary z parownicy, odprowadza się zapomocą upustu część par nieskroplonych, a więc posiadających temperaturę 200°, przez wentylator do podgrzewacza, aby je tam znowu ogrzać do temperatury 350°. Reszta par, uchodzących z parownicy, przechodzi przez szereg aparatów skraplających, w których, skraplając się, pozostawia kolejno oleje, frakcje naftowe i benzynowe.

Wobec niskiej temperatury ośrodka ogrzewającego (350°) unika się w takiem urządzeniu przegrzania cieczy i par, a tem samem ich rozkładu; równocześnie materjał urządzenia, nie będąc narażonym na działanie wysokich temperatur, nie ulega szybkiemu zniszczeniu. Samo parowanie cieczy odbywa się wyłącznie na jej powierzchniach, przez co unika się porywania cieczy, które ma miejsce przy dystylowaniu z kotłów. Dzięki temu, że środowisko, do którego paruje ciecz, składa się z mieszaniny różnorodnych węglowodorów, ciśnienia cząstkowe par poszczególnych składników mieszaniny są bardzo małe; skutkiem tego parowanie odbywa się tu jak w próżni, a przez to temperatura cieczy parującej może być stosunkowo niska, co właśnie pozwala na stosowanie ośrodka ogrzewającego również o stosunkowo niskiej temperaturze (300°C). Wreszcie pary, pochodzące z samej dystylacji, stanowią ośrodek o bardzo wysokiem cieple właściwem w porównaniu np. z gazami spalenia i t. p. a dzięki temu objętość krążących par nie musi być wielka. Z przytoczonego przykładu widać, że jest tu również uzyskana bardzo wysoka oszczędność w stosunku do energji cieplnej, zawartej w ośrodku ogrzewającym. Jeżeli bowiem pominiemy straty przez promieniowanie, spółczynnik wyzyskania ciepła wynosi do 100%; gdyż

$$\eta = \frac{350 - 200}{350 - 200} = 1.$$

Jeżeli zachodzi obawa, że przegrzewanie par, uchodzących bezpośrednio z parownicy, może spowodować niepożądany rozkład, który grozi zwłaszcza wyżej wrzącym składnikom mieszaniny, a więc parom dystylatów olejowych, można upust, prowadzący przez wentylator do podgrzewacza, umieścić do-



Profesor Ignacy Mościcki w gronie swoich współpracowników we Lwowie w roku 1922.

piero za jednym z pierwszych aparatów skraplających i brać do krążenia przez podgrzewacz pary, pozbawione składników olejowych, a więc ochłodzone już cokolwiek, np. do 150°C. W takim razie obniża się nieco spółczynnik ekonomji, który wynosi wówczas

$$\eta = \frac{350 - 200^0}{350 - 150^0} = 0{,}75$$

co jednak stanowi jeszcze bardzo wysoki procent wyzyskania energji cieplnej w stosunku do energji cieplnej, zawartej w ośrodku ogrzewającym. Dystylacje prowadzi się wówczas parami benzyn i nafty, z ewentualnym dodatkiem lżejszych olejów. Natomiast inne cenne zalety nowej metody pozostają niezmienione.

Zastrzeżenia patentowe: 1. Metoda ciągłego frakcjonowania ropy naftowej, smoły i t. p. tem znamienna, że pary samych dystylatów, wychodzące z przestrzeni parowania (parownicy), przed ich skropleniem zmusza się do stałego krążenia, przeprowadzając je przez osobne urządzenia przegrzewające z powrotem do parownicy w bezpośrednie zetknięcie na dużych powierzchniach ze stale tam dopływającą odparowywaną cieczą, przy zastosowaniu zasady przeciwprądu, w ilości potrzebnej do przeprowadzenia całkowitego procesu parowania, przyczem nadmiar par w ten sposób wytworzonych wyprowadza się z koła celem stopniowego ich skroplenia w szeregu aparatów skraplających.

2. Metoda ciągłego frakcjonowania ropy naftowej, smoły i t. p. według zastrz. 1, tem znamienna, że pary użyte do krążenia przed pójściem do urządzenia przegrzewającego przechodzą przez jedno lub kilka urządzeń skraplających celem usunięcia z nich frakcyj najwyżej wrzących".

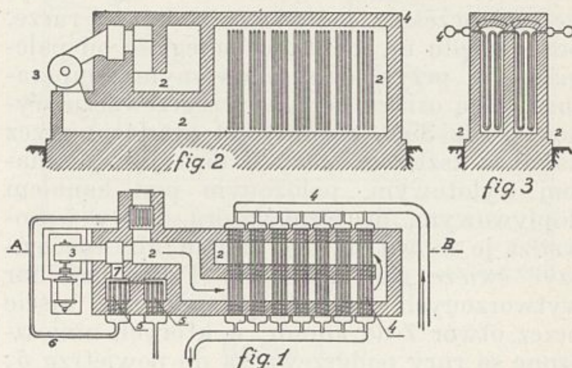
Z tym zasadniczym pomysłem nowej metody dystylacyjnej łączą się dalsze patenty, odnoszące się do kwestyj konstrukcyjnych, a mianowicie do konstrukcji przegrzewacza oraz do konstrukcji parownicy i identycznie zbudowanych kolumn kondensacyjnych.

Problem podgrzewania cyrkulujących w systemie par dystylacyjnych rozwiązuje profesor Mościcki przedewszystkiem z punktu widzenia wysokiej ekonomji ciepła. Ta sama poniekąd zasada, która umożliwia znakomite wyzyskanie ciepła w samej dystylacji, jest tutaj zastosowana do ekonomicznego zużytkowania ciepła gazów spalinowych, wytwarzanych w palenisku przegrzewacza, przyczem wynalazca unika szkodliwego działania nadmiernie wysokiej temperatury na wrażliwe pary węglowodorów, płynące przez rury przegrzewacza. Zasada i konstrukcja tego urządzenia jest chroniona następującym patentem polskim Nr. 2132, zgłoszonym 11 listopada 1920 r. p. t. „Sposób i urządzenie do przegrzewania par i gazów zapomocą gorących gazów spalinowych":

„W bardzo wielu razach jest rzeczą wskazaną prowadzić odparowywanie cieczy lub suchą dystylację materjałów bitumicznych, drzewa i im podobnych zapomocą przegrzanej pary lub gazów, które stykając się bezpośrednio z przerabianym materjałem, oddają mu ciepło, potrzebne do przeprowadzenia reakcji. Jeżeli do przegrzewania tej pary względnie gazów używa się gorących gazów spalania, to wówczas trudno jest uniknąć miejscowego zbyt silnego przegrzania ścianek przegrzewacza, co oddziaływa niszcząco na sam przegrzewacz, a równocześnie pociąga za sobą niepożądany rozkład przegrzewanej pary.

Niniejszy wynalazek ma na celu usunięcie tych wad. Polega on na tem, że gazy spalania, bezpośrednio z przegrzewacza wychodzące, zmusza się do stałego krążenia wokoło, wprowadzając je zpowrotem do połączenia się ze świeżemi gorącemi gazami spalania, otrzymywanemi w palenisku. Przez domieszanie tych chłodniejszych gazów obniża się w pożądanym stopniu temperaturę gazów, wchodzących do właściwego przegrzewacza. Tylko nadmiar gazów, opuszczających przegrzewacz, odprowadza się do komina, przyczem energję cieplną w nich zawartą można jeszcze wyzyskać celowo do podgrzania powietrza, wchodzącego do paleniska, aby podnieść przez to temperaturę płomienia, a tem samem jeszcze lepiej wyzyskać pozostałą energję uchodzących spalin.

Jako przykład zastosowania tej metody może posłużyć opis urządzenia przedstawionego na rycinie 3 w trzech rzutach. Fig. 1



Rycina 3.

przedstawia rzut poziomy; fig. 2 — przekrój pionowy wzdłuż linji *AB;* fig. 3 — przekrój poprzeczny urządzenia przegrzewacza.

Urządzenie to składa się z własnego paleniska *1*, poziomego kanału *2* do obiegu gazów spalinowych, wentylatora *3*, utrzymującego obieg gazów spalania, grup rur przegrze-

wacza *4* do pary względnie gazów i podgrzewacza do powietrza *5*. Gorące gazy spalania, wytwarzające się w palenisku, mieszają się zaraz u wejścia do kanału *2* z doprowadzanemi przez wentylator *3* gazami spalania, opuszczającemi przegrzewacz. Jeżeli palenisko jest opalane np. gazem ziemnym, a proces spalania prowadzi się zapomocą podgrzewanego powietrza, to wówczas temperatura płomienia wynosi około 2000°. Przez domieszanie blisko pięciokrotnej objętości spalin, opuszczających przegrzewacz, których temperatura wynosi w tym przykładzie około 400°, otrzymamy mieszaninę gazów o temperaturze 500°. Dopiero tak ochłodzone gazy wchodzą do tej części kanału *2*, gdzie znajdują się rury przegrzewacza *4*. W tem miejscu kanał gazowy ma kształt litery U, przez oba ramiona której przechodzą prostopadle do kierunku przepływu gazów ogrzewających rury przegrzewacza, równolegle ułożone tak, że jedna połowa każdej poszczególnej rury mieści się w jednem gorętszem, druga zaś połowa w drugiem chłodniejszem ramieniu kanału. Przez to różnice od średniej przeciętnej temperatury gazów spalania, utrzymywanych w obiegu, są jednakowe dla każdej połowy danej rury przegrzewacza. I tak np. pierwsza rura przechodzi najpierw w połowie przez gazy już opuszczające kanał i mające temperaturę 400°, a zato w drugiej połowie jest otoczona atmosferą gazową o temperaturze 500°; rury środkowe przechodzą najpierw przez gazy o temperaturze około 425°, a potem w drugiem ramieniu kanału przez gazy o 475°; ostatnio znowu rury przechodzą w obu ramionach kanału przez gazy nagrzane do 450°, a więc do średniej w danym przykładzie temperatury. Ma to tę zaletę, że para względnie gazy przechodzące rurami przegrzewacza, nagrzewają się równocześnie, jednakowo w każdej rurze, bez względu na ich różną odległość od paleniska. W przykładzie omawianym temperatura, jaką osiąga para w przegrzewaczu wynosi około 350°. Spaliny po przejściu przez kanał w kształcie litery U dostają się kanałem wylotowym, położonym pod kanałem dopływowym, do wentylatora, który wprowadza je znowu do tego kanału, aby rozcieńczyć świeże gazy spalania. Tylko nadmiar wytworzonych gazów spalania ma ujście przez otwór *7* do komór, w których umieszczone są rury podgrzewacza do powietrza *5*; tutaj oddają jeszcze resztę ciepła i ochłodzone np. do 200° uchodzą do komina. Powietrze, płynące rurami podgrzewacza *5*, idzie przewodem *6* do paleniska.

Z powyższego opisu widoczne są zalety tej nowej metody. Przedewszystkiem osiąga się wyzyskanie energji cieplnej w bardzo wysokim stopniu. W przykładzie spółczynnik sprawności wyraża się liczbą:

$$\eta = \frac{2000 - 200}{2000} = 0{,}90,$$

jest więc bardzo bliski jedności. A zatem przy zachowaniu wielkiej ekonomji unika się zniszczenia metalowych części przegrzewacza w wysokiej temperaturze, a zarazem zapobiega szkodliwemu rozkładowi przegrzewanej pary. Skutkiem rozcieńczenia gazów spalania, różnica temperatur gazów ogrzewających i środka ogrzewanego, zawartego w rurach przegrzewacza, jest mniejsza, niż przy ogrzewaniu zapomocą nieochłodzonych gazów, wobec tego wymiana ciepła jest powolniejsza, tak, że potrzebaby było używać większych powierzchni ogrzewanych. Tę niedogodność wynagradza częściowo to, że w krążeniu przez przegrzewacz bierze udział kilkakrotnie większa objętość gazów ogrzewających, których szybkość przepływu jest zatem znacznie większa, niż przy gazach nierozcieńczonych, a zatem przewodnictwo ciepła do środka przegrzewanego odpowiednio się zwiększa, tak, że w rezultacie potrzeba powiększenia powierzchni przegrzewanej nie jest zbyt znaczna.

Zastrzeżenia patentowe: 1. Sposób przegrzewania pary lub gazów zapomocą gorących gazów spalania, znamienny tem, że część gazów spalania, bezpośrednio po przejściu przez urządzenie przegrzewające miesza się ze świeżemi gorącemi gazami spalania, celem obniżenia ich temperatury, przy równoczesnem całkowitem wyzyskaniu zawartej energji cieplnej.

2. Urządzenie do przegrzewania pary lub gazów zapomocą gorących gazów spalania według zastrz. 1, znamienne tem, że oprócz własnego paleniska i kanału, w którym są rozmieszczone powierzchnie przegrzewacza, posiada wentylator lub podobne urządzenie, zmuszające część spalin, wychodzących z przegrzewacza, do mieszania się ze świeżemi gorącemi gazami spalania".

Jako dalszy człon metody dystylacji należy przytoczyć konstrukcję parownicy, t. j. tej części aparatury, w której następuje bezpośrednie zetknięcie ogrzanych par, stanowiących środowisko ciepłonośne, z cieczą dystylowaną, a w szczególności z ropą naftową. Aparat pomysłu profesora Mościckiego stwarza możliwie wielkie powierzchnie, równomiernie ropą zraszane, przyczem zapewnia regularny przepływ cieczy od góry ku dołowi przestrzeni parowania, a zarazem umożliwia prowadzenie obok tych powierzchni możliwie dużych objętości medjum gazowo-parowego, niedopuszczając w żadnym punkcie parownicy do lokalnego wzrostu chyżości tych par ponad dozwoloną wartość graniczną, w której zaczyna się porywanie cząstek cieczy przez prąd par. Odnośny patent polski Nr. 725 zatytułowany: „Aparat do wzajemnego oddziaływania dużych ilości gazów i par z cie-

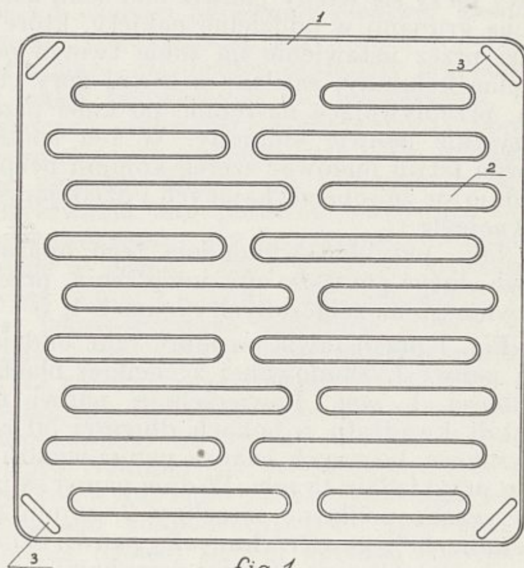
czą" (zgłoszony 28 grudnia 1920 r.) ujmuje pomysł wynalazcy wraz z krytyką znanych urządzeń skruberowych w następującym opisie:

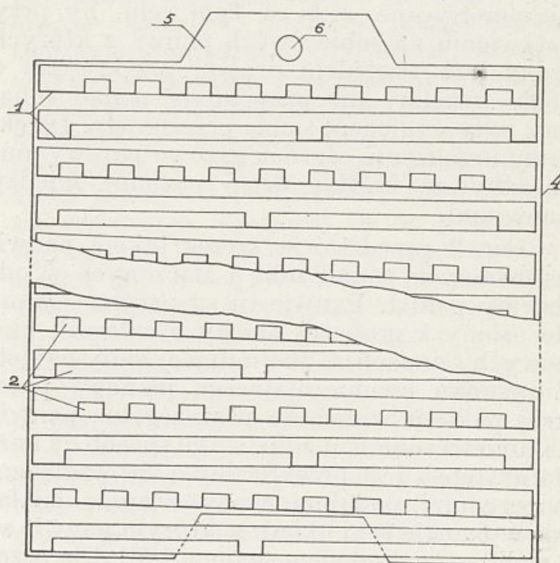
„Przy wzajemnem oddziaływaniu dużych ilości gazów lub par z cieczą z zachowaniem zasady przeciwprądu jest pożądanem, by w jaknajmniejszej objętości urządzenia utworzyć jak największe powierzchnie doskonale cieczą zraszane, obok których można byłoby przeprowadzać duże ilości gazów i par z szybkością, nieprzekraczającą granic, zakreślonych zjawiskiem porywania cieczy w postaci mgły.

Użycie do tego celu pionowych kolumn wypełnionych drobnoziarnistym materjałem nie jest wskazane, gdyż zarówno przepływ cieczy przez przekrój pionowy kolumny, jak też szybkość gazów względnie par w kanałach, utworzonych w wypełnieniu, są nieregularne, a skutkiem tego zetknięcie gazów z cieczą jest w pewnych punktach niedostateczne, w innych zaś szybkość gazów przekracza granice dopuszczalne i powoduje porywanie cieczy. Pozatem w urządzeniach tych ciecz, spływająca po wypełnieniu, nie przemywa jednostajnie wszystkich jego części już raz zroszonych, co jest w wielu razach powodem szkodliwego zastoju cieczy. Zastosowanie zamiast nieregularnego wypełnienia poziomych przegród w postaci panwi lub tac, wówczas gdy zależy na wprowadzeniu w zetknięcie z cieczą dużych ilości gazów względnie par, zmusza do ustawiania tych panwi w znacznych od siebie odległościach, celem stworzenia wystarczającego przekroju dla przepływu ośrodka gazowego z szybkością, przy której nie zachodzi jeszcze porywanie cieczy. Skutkiem tego nie można stworzyć w jednostce przestrzeni większych powierzchni, będących w zetknięciu z ośrodkiem gazowo-parowym.

Niniejszy wynalazek wprowadza stosowanie bardzo płytkich panwi, opatrzonych otworami, rozdzielonemi po całej powierzchni panwi, a zajmującemi w sumie znaczną część tej powierzchni. W tym przypadku strumień gazu rozdziela się na bardzo wiele małych strumieni, obmywających z osobna tylko małą część powierzchni tej samej panwi, przez co poszczególne ich przekroje są również małe; skutkiem tego można zmniejszyć odległość panwi nad sobą leżących do minimalnych wymiarów. Wówczas można umieszczać w jednostce przestrzeni bardzo duże powierzchnie przez te panwie wytworzone, przy jednoczesnem przeprowadzaniu dużych ilości gazów lub par obok tych powierzchni.

Przez ustawianie ponad sobą szeregu takich panwi poziomych, otrzymuje się rodzaj kolumny, w której ciecz spływa z panwi wyżej leżących na panwie niżej się znajdujące i styka się w przeciwprądzie z gazami lub parami dążącemi od dołu. W takim jednak razie na poszczególnych panwiach, przy uwzględnieniu cienkości warstwy cieczy w nich się znajdującej, może zachodzić zastój, tak, że ciecz spływająca z góry, nie mieszając się dostatecznie z cieczą danej panwi, spływa do





Rycina 4 i 5.

następnej. W wielu przypadkach np. przy odparowywaniu cieczy, taki zastój jest szkodliwy, gdyż nie pozwala na ścisłe przeprowadzenie przeciwprądu. Aby tego uniknąć ustawia się poszczególne panwie nad sobą z pewnem nachyleniem względem poziomu tak, że miejsce na które spływa ciecz na każdą panew z panwi, ponad nią się znajdującej, leży nieco wyżej, aniżeli miejsce odpływu cieczy z tej

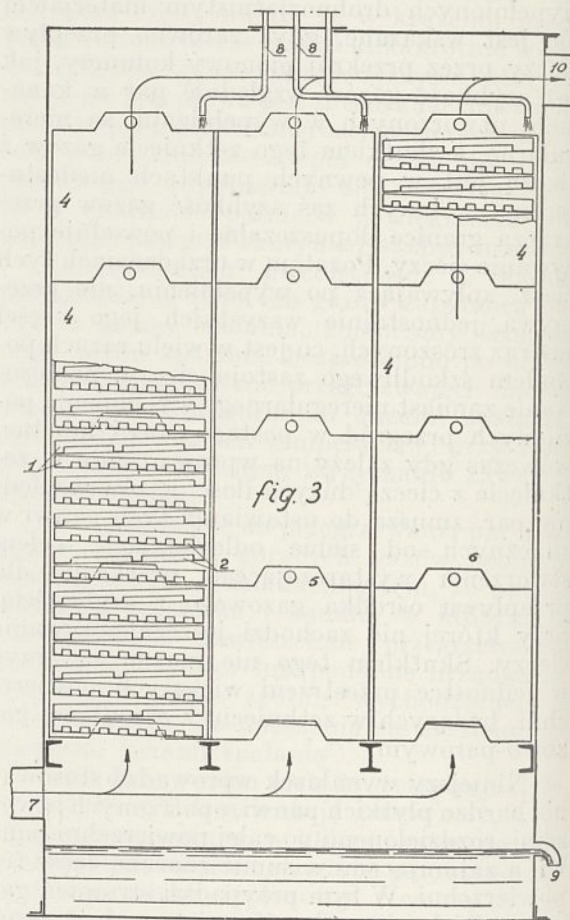
panwi do panwi niżej położonej. Dzięki temu urządzeniu odbywa się równocześnie ruch cieczy w samej panwi.

Tworzenie z takich panwi całych kolumn jest bardzo trudne, zwłaszcza wówczas, gdy aparat zawiera w tym samym poziomym przekroju cały szereg panwi. Dla ułatwienia budowy łączy się wtedy panwie nad sobą ustawione grupami w oddzielne pakiety, które z kolei przez ustawienie na sobie tworzą oddzielne kolumny, zasilane u samej góry cieczą, przepływającą następnie po kolei przez wszystkie panwie kolumny. W ten sposób można łatwo budować szereg kolumn bezpośrednio się ze sobą stykających i działających równolegle.

Jako przykład wykonania tego aparatu może służyć poniższy opis urządzenia, przedstawionego na załączonych rycinach 4, 5 i 6.

Fig. 1 przedstawia poziomy rzut oddzielnej panwi *1*, zbudowanej z cienkiej blachy, grubości 1 *mm*. Powierzchnia panwi ma kształt kwadratu o bokach długości 50 *cm*. Wysokość bocznych ścianek panwi wynosi w tym przykładzie 15 *mm*. W dnie panwi są pomieszczone podłużne szczeliny *2*, zajmujące w sumie 40% powierzchni całej panwi. Szczeliny te są otoczone również ściankami wysokiemi na 6 *mm*. Rozmieszczenie szczelin jest niesymetryczne, a to w tym celu, by przy ustawieniu na sobie dwóch panwi, z których jedna jest względem drugiej przekręcona o 180°, szczeliny nie przypadały ponad sobą, lecz były względem siebie przesunięte. Dzięki temu urządzeniu ośrodek gazowo-parowy musi odbywać krótkie drogi poziome między panwiami.

Fig. 2 przedstawia szereg takich panwi, ustawionych ponad sobą i złączonych w oddzielny pakiet. Panwie tu są przymocowane do osłony z grubszej blachy o czterech pionowych ścianach *4*, obejmującej dany pakiet. Z rysunku uwidoczniającego pionowy przekrój pakietu widać, że poszczególne panwie są umieszczone nad sobą w ten sposób, iż każda następna jest przekręcona o 90° względem poprzedniej; podobne, a nawet lepsze działanie wykazuje taki układ, w którym panwie są przekręcone względem siebie o 180°. Dla przeciwdziałania zastojowi cieczy umieszcza się panwie w osłonie pakietu w ten sposób, że jeden róg panwi jest nieco wyżej położony, aniżeli przeciwległy róg na przekątni; różnica ta wynosi w opisywanym przykładzie 4 *mm*. Na podniesiony wyżej róg panwi spływa ciecz z panwi, ponad nią się znajdującej i dąży po panwi ku przeciwległemu, najniżej położonemu rogowi, w którym przelewa się przez jedną ze szczelin do panwi, pod nią umieszczonej i dalej w ten sposób odbywa drogę aż ku dołowi. By zaś ciecz przelewająca się do niższej panwi nie wędrowała po spodniej powierzchni panwi aż do jej brzegu, znajdują się w rogach wąskie, wytłoczone w dnie panwi, wklęśnięcia *3*, widoczne na ryc. 1, na których spodniej, wypukłej stronie zbiera się ciecz i w tym miejscu spada na panew niżej położoną. Przez połączenie panwi w pakiety łatwo jest uzyskać dokładne ustawienie panwi w pożądanem nachyleniu. Dla budowania całych kolumn wystarczy ustawiać na sobie poszczególne pakiety tak, by ściany osłon pakietów leżały w płaszczyznach pionowych. Do układania pakietów służą występy *5*, w ścianach osłony się znajdujące, opatrzone otworami *6*, przeznaczonemi do ujmowania pakietów i podnoszenia aparatu.



Rycina 6.

Ryc. 6 przedstawia przekrój pionowy całego aparatu złożonego z szeregu kolumn w ten sposób zbudowanych. Gazy lub pary wchodzą do aparatu u dołu przez otwór *7*, a wychodzą otworem *10*. Ciecz zasila oddzielne kolumny u góry rurami *8*, a odpływa u dołu przez przelew *9*.

Sprawność tak zbudowanego aparatu można poznać z następujących danych. Na podstawie przytoczonych w powyższym przykładzie rozmiarów wylicza się, że w 1 m^3 przestrzeni można umieścić 208 panwi, których

obustronna powierzchnia wynosi łącznie 68 m^2. Suma powierzchni szczelin dla przepływu gazów i par w 1 m^2 przekroju takiego aparatu wynosi 4000 cm^2.

Aparaty te mogą służyć do odparowywania cieczy w przeciwprądzie z gorącemi gazami lub parami, jak również do kondensowania par zapomocą samych kondensatów spływających po panwiach od góry, a ochłodzonych do pożądanej temperatury. Mogą one mieć wogóle zastosowanie tam, gdzie chodzi o wzajemne oddziaływanie dużych ilości gazów lub par z cieczą. Przez łączenie aparatów w szereg, można użyć je z doskonałym rezultatem do frakcjonowanej kondensacji par, przyczem każdy aparat jest zraszany swym kondensatem, ochłodzonym do odpowiedniej temperatury.

Zastrzeżenia patentowe. 1. Aparat do wzajemnego oddziaływania dużych ilości gazów lub par z cieczą, spływającą z góry po panwiach, opatrzonych otworami dla przepływu dążących od dołu gazów lub par, tem znamienny, że otwory te, zajmując w sumie dużą część powierzchni panwi, są po całej tej powierzchni rozdzielone, a to w tym celu, aby umożliwić ustawianie tych panwi w małej odległości ponad sobą, przy jednoczesnem utrzymaniu szybkości gazów lub par w przestrzeni między panwiami w granicach, zakreślonych zjawiskiem porywania cieczy w postaci mgły.

2. Aparat według zastrzeżenia 1, tem znamienny, że poszczególne panwie są cokolwiek nachylone względem poziomu tak, iż miejsce, na które spływa ciecz na każdą panew z panwi ponad nią się znajdującej, leży nieco wyżej, aniżeli miejsce odpływu cieczy z panwi do panwi niżej położonej, a to celem uniknięcia zastoju cieczy w samej panwi.

3. Aparat według zastrz. 1 i 2, tem znamienny, że panwie, ustawione ponad sobą, są połączone grupami w oddzielne pakiety, które przez ustawianie na sobie tworzą oddzielne kolumny, zasilane u samej góry cieczą, przepływającą następnie po kolei przez wszystkie panwie kolumny".

Tych pięć przytoczonych patentów chroni najistotniejsze zasady nowego systemu dystylacji ropy, według pomysłu profesora Mościckiego. Mamy w nim zastosowanie trzech układów cyrkulacyjnych, zazębiających się wzajemnie. Układami temi są: obieg gazów spalenia w przegrzewaczu, obieg par benzynowych krążących przez parownice i rury przegrzewacza, a wreszcie obieg wykroplonych kondensatów przez temperujące chłodnice z powrotem na kolumny kondensujące. Każdy z tych cyklów jest zaopatrzony upustem, którym wytwarzający się nadmiar cyrkulującego materjału (gazów spalenia, par dystylatów, kondensatu płynnego) uchodzi z układu krążenia na zewnątrz danego cyklu.

W r. 1921 przystąpił profesor Mościcki do zaprojektowania na powyższych zasadach urządzenia fabrycznego dla dziennego przerobu 200 *t* ropy w rafinerji w Jedliczu koło Krosna. Urządzenie dystylacyjne składało się z dwóch kolumnowych parownic o przekroju prostokątnym, a mianowicie oddzielnej ropnej dla odpędzenia par benzynowo-naftowych, oraz z osobnej parownicy olejowej, zasilanej gorącą pozostałością, spływającą z parownicy ropnej. Parownice posiadały wypełnienie z lekko nachylonych tac metalowych, opatrzonych otworami i połączonych zapomocą obejmujących je blaszanych osłon w oddzielne pakiety, dające się ustawiać na sobie. Ogrzewanie obu parownic odbywało się za pośrednictwem par benzynowych, odbieranych w górnej części pierwszej parownicy, wzgl. jednej z kolumn kondensujących. Pary te, transportowane zapomocą dwóch dmuchaw, przechodziły przez wspólny przegrzewacz rurowy, skąd z temperaturą 400—450° wchodziły do dolnej części obu parownic, aby doprowadzać im energję cieplną w sposób ciągły. Nadmiar par, powstający w tym obiegu kołowym, uchodził bocznym upustem do urządzeń kondensacyjnych. Aparatura posiadała ogółem siedem kolumn kondensujących, zbudowanych w ten sam sposób, co obie parownice, a zaopatrzonych we własne regulowane chłodnice i oddzielne pompy do przetłaczania kondensatu. Urządzenia chłodzące, ustawione poniżej poszczególnych kolumn, pracowały w dwóch etapach. Odciek z danej kolumny po przejściu przez pierwszy etap chłodzenia, a więc z temperaturą niewiele tylko niższą od temperatury pary, z której się wytworzył, dostawał się do pompy centryfugalnej, która tłoczyła go z powrotem na szczyt tej samej kolumny kondensującej. Tam, w zetknięciu z płynącemi od dołu parami, wytworzonemi w parownicach, odbywało się frakcjonowane wykroplenie najcięższych składników mieszaniny parowej, poczem reszta par, uwolniona od frakcyj ciężkich, płynęła do sąsiedniej kolumny, znowu swoim własnym kondensatem zraszanej, którego temperatura odpowiadała temperaturze wykraplania się lżejszej skolei frakcji. Nieskondensowane w ostatniej kolumnie najlżejsze pary po skropleniu w zwyczajnych chłodnicach wodnych, miano chwytać w urządzeniu adsorpcyjnem zapomocą np. węgla aktywnego. Przybywający w kolumnach nadmiar kondensatów był wyłączany z obiegu i przechodził do drugiego etapu chłodzenia, skąd całkowicie oziębiony odpływał do właściwych zbiorników na dystylaty. Piec rurowego przegrzewacza dla par benzyn był zaopatrzony w palnik zasilany gazem ziemnym. Część spalin, ochłodzoną wskutek przejścia przez kanał przegrzewacza, wtłaczał osobny wentylator z powrotem do obiegu gazów spalenia, wsku-

tek czego osiągało się regulację temperatury świeżych spalin. Ciepło uchodzących z obiegu spalin zużytkowano do podgrzewania powietrza tłoczonego do paleniska gazowego.

Dystylacja uruchomiona w Jedliczu wykazała pod wielu względami zalety nowej metody[20]). Najcenniejszym okazał się urzeczywistniony w niej sposób frakcjonowanej kondensacji par w kolumnach zraszanych kondensatem, niewiele poniżej temperatury wykraplania danej frakcji schłodzonym. Jak wyżej wspomniliśmy, idea ta została później podjęta przez wynalazców amerykańskich i zrealizowana w nowoczesnych systemach dystylacyjnych. Ponadto w fabryce Jedlickiej dało się stwierdzić, że proces dystylacji metodą powierzchniowego parowania przebiega rzeczywiście praktycznie bez rozkładu wrażliwych na przegrzanie węglowodorów cięższych. Trudność główną stanowiła natomiast regulacja aparatury dystylacyjnej, jako całości, której poszczególne części musiały pracować w ustalonych dla danego gatunku ropy wąskich granicach temperatur i utrzymywać te temperatury podczas nieprzerywanego, ciągłego procesu. Wystudjowanie tych warunków dla dużej instalacji i usuwanie drobnych zresztą niedopatrzeń w wykonaniu aparatury, budowanej w gorączkowym okresie powojennym, wymagałoby jeszcze przedłużenia okresu ruchu próbnego; niecierpliwy jednak kapitał zastanowił przedwcześnie ruch tej fabryki. Ze względu na jeden z główniejszych walorów metody, a mianowicie wyzyskanie energji cieplnej, wykonanie prób dystylacyjnych w skali znacznie mniejszej, choćby na aparaturze półfabrycznej, nie pozwoliłoby należycie ustalić rodzaju potrzebnych zmian konstrukcyjnych, zaś nasz krajowy przemysł nie posiada takiego rozmachu, jak amerykański, aby mógł przez dłuższy czas pracować próbnie na nadatnej dla takiego studjum, wielkiej instalacji, przerabiającej do 200 *t* ropy dziennie. Tym okolicznościom trzeba przypisać, że metoda dystylacji profesora Mościckiego nie znalazła narazie szerszego zastosowania.

Opracowanie zagadnienia dystylacji może służyć jako charakterystyczny przykład sposobu ujmowania problemów technicznych przez profesora Mościckiego. Jego umysłu wynalazczego nie pociągają drobne ulepszenia, ale twórca ogarnia odrazu cały problem w najistotniejszych punktach i buduje zwarty, oryginalny system. Ujęcie tak szerokiego czynu twórczego w postać nadającą się do ochrony patentowej wymaga rozbicia na szereg oddzielnych patentów, z których każdy nie dotyczy bynajmniej drobnych szczegółów, ale ma na celu sprecyzowanie najważniejszych, podstawowych zasad nowej metody. W szczegółowem opracowaniu systemu możnaby znaleźć jeszcze sporo oryginalnych myśli, nieutrwalonych przez wynalazcę w formie opisów i zastrzeżeń patentowych; pozostały one ukryte w opracowanym projekcie dystylacji Jedlickiej, uznane przez twórcę za zbyt drobne i niegodne ochrony patentowej.

Głębokie wniknięcie w istotę procesów dystylacyjnych doprowadza profesora Mościckiego do przekonania, że jednym z ważniejszych czynników, utrudniających zachowawczy przebieg dystylacji, jest długi czas stykania się cieczy dystylowanej z powierzchniami ogrzewającemi, zwłaszcza przy wysokiej temperaturze tych ostatnich. Wprawdzie w systemie dystylacji jedlickiej niebezpieczeństwo to zostało usunięte, jednak mała ciepłobiorność medjum pośredniczącego w transporcie ciepła jest wielce niedogodną, gdyż zmusza do utrzymywania w cyrkulacji stosunkowo bardzo duże ilości par. Z tych przesłanek powstała nowa metoda dystylacji ciągłej w rurach obrotowych, którą zgłosił profesor Mościcki do ochrony patentowej dnia 28 lutego 1925 r. pod nazwą: ,,Metoda i urządzenie do zachowawczej dystylacji ropy naftowej, mazi pogazowej i podobnych cieczy bitumicznych sposobem ciągłym" (Patent polski Nr. 6544). Tekst tego patentu podajemy w całej osnowie:

,,Przy dystylacji ropy naftowej oraz innych podobnych cieczy bitumicznych, a zwłaszcza frakcyj wyżej wrzących jest rzeczą niezmiernie ważną, by odbywała się ona nietylko przy możliwie najniższej temperaturze, ale zarazem tak, by czas ogrzewania cieczy był, o ile możliwe najkrótszy. Najwłaściwszą metodą do obniżenia temperatury dystylacji jest zastosowanie powierzchniowego parowania, przez co zarazem można uniknąć zanieczyszczenia dystylatu porwanemi mechanicznie kroplami cieczy pierwotnej, które to zanieczyszczenie jest nieuniknione przy dystylacji zapomocą wrzenia lub zapomocą doprowadzania par lub gazów pod powierzchnię cieczy dystylowanej. Przy użyciu powierzchni ogrzewających wpływa niekorzystnie na własności dystylatu dłuższe stykanie się cieczy dystylowanej z temi powierzchniami a także miejscowe przegrzanie cieczy, gdyż oba te czynniki wywołują rozkład (cracking) cieczy bitumicznej. Wprawdzie zastosowanie ośrodka parowego lub gazowego, jako czynnika przenoszącego ciepło, może wykluczyć przegrzewanie powierzchni, to jednak pociąga ono za sobą poważne niedogodności, związane z koniecznością przegrzewania ośrodka ciepłonośnego o małej pojemności cieplnej.

Niniejszy wynalazek w którym, uwzględniono wszystkie wymienione warunki dla uzyska-

[20]) D. Wandycz, S. Suknarowski (i T. Chmura). Przemysł Chem. 8, 201 — 222 (1924), Inż. T. Chmura. Przemysł Chem. 8, 251 — 260 (1924).

nia zachowawczej dystylacji, zupełnie rozwiązuje ten problem techniczny. Istota wynalazku polega na tem, że ciecz poddaną dystylacji wprowadza się w sposób ciągły u jednego końca rury metalowej z zewnątrz ogrzewanej i obracającej się około swej osi dłuższej tak, że ciecz ta spływając po wewnętrznej powierzchni rury całkowicie ją obmywa, przyczem następuje powierzchniowe odparowanie. Równocześnie w przeciwprądzie do spływającej cieczy przepływają przez rurę pary wytworzone z dystylowanej cieczy rozcieńczone obojętnemi parami, jak np. parą wodną, parami benzyn i t. d. lub obojętnemi gazami, jak azotem, bezwodnikiem kwasu węglowego, wodorem i tym podobnemi. Nieoddystylowana pozostałość odpływa w jednym końcu rury, zaś części lotne, a więc pary dystylatów, zmieszane z obojętnemi parami lub gazami, uchodzą drugim końcem rury, t. j. tym, którym dopływa ciecz dystylowana i są odprowadzane do urządzeń kondensacyjnych, celem skroplenia odnośnych frakcyj.

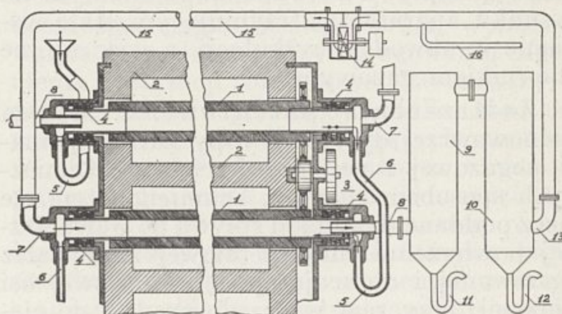
By umożliwić rozdział cieczy dystylowanej na większą ilość frakcyj przeprowadza się ciecz kolejno przez szereg, tak samo urządzonych rur w ten sposób, że pozostałość odpływająca z jednej rury wchodzi do rury następnej, gdzie odbywa się proces dalszego odparowywania coraz cięższych składników; z tej rury pozostałość kieruje się podobnie do rury dalszej i t. d. Pary uchodzące z poszczególnych rur odprowadza się oddzielnie do urządzeń kondensacyjnych i w ten sposób uzyskuje szereg osobnych frakcyj.

Dla zupełnego uniknięcia miejscowych przegrzewań wewnętrznej powierzchni rur dystylacyjnych, t. j. tej powierzchni, która bezpośrednio oddaje ciepło cieczy dystylowanej, a które to przegrzewania spowodowane nierównomiernem ogrzaniem rur od zewnątrz mogłyby uniemożliwić przeprowadzenie wyłącznie powierzchniowego parowania, wywołując wrzenie cieczy, niniejszy wynalazek przewiduje użycie rur, sporządzonych z metalu dobrze przewodzącego ciepło i posiadających odpowiednio grube ścianki. Dzięki temu można temperaturę rur dystylacyjnych utrzymywać w wąskich granicach i wykluczyć możność wrzenia cieczy.

Mieszaninę lotnych składników, a więc pary, uchodzące z oddzielnych rur dystylacyjnych można poddawać stopniowej kondensacji, przy ewentualnem zastosowaniu równoczesnej deflegmacji i wskutek tego otrzymywać z każdej rury dwie, a nawet więcej frakcyj.

W celu wykluczenia ewentualnej straty najlotniejszych składników dystylowanej cieczy, jest rzeczą wskazaną, by mieszaninę par dystylatu i obojętnych gazów i par, uchodzącą z poszczególnej rury dystylacyjnej, po skondensowaniu płynnych jej składników wprowadzać z powrotem do tej samej rury dystylacyjnej, jako ośrodek rozcieńczający i ułatwiający powierzchniowe parowanie cieczy dystylowanej.

Jako przykład urządzenia, zbudowanego według tej metody, może służyć urządzenie uwidocznione na załączonej rycinie 7. Urządzenie to składa się z szeregu kaskadowo nad sobą ustawionych, poziomych lub mało pochylonych rur dystylacyjnych *1*, o grubych ścianach z dobrze przewodzącego metalu np. żelaza, glinu, miedzi i t. d. ogrzewanych z zewnątrz dzięki umieszczeniu ich w obmurowaniu *2*, przez którego kanały przechodzą



Rycina 7.

gorące gazy spalania. Rury te obracają się około swych osi dłuższych zapomocą systemu kół zębatych *3*, w nieruchomych dławikach *4*. Ciecz dystylowana wchodzi do rur dystylacyjnych przez syfony *5* i spływa podczas obrotu rury do jej przeciwległego końca, a pozostałość dystylacyjna każdej rury może przez przelewy *6* odpływać do następnego syfonu, aby wejść do następnej, niżej położonej rury dystylacyjnej. W przeciwnym kierunku do ruchu cieczy przepływają pary dystylowanej cieczy, zmieszane celowo z obojętnym gazem. Mieszanina par i gazów wchodzi do pojedyńczej rury dystylacyjnej otworem *7* umieszczonym w dławiku; przepływa przez daną rurę dystylacyjną, porywając ze sobą odparowane powierzchniowo lotne składniki cieczy i na przeciwnym końcu rury uchodzi przewodem *8* do odnośnych aparatów kondensacyjnych. Na rysunku dla uproszczenia uwidoczniono dokładnie tylko drogę mieszaniny gazów i par, pochodzących z niżej położonej rury dystylacyjnej. Podobne okrężne urządzenia dla przepływu mieszaniny par i gazów posiada jednak każda poszczególna rura dystylacyjna. Pary i gazy, odpływające z rury dystylacyjnej przez przewód *8*, dostają się do aparatów kondensacyjnych *9* i *10*, których może być dowolna ilość. W aparatach tych następuje wykroplenie kolejne jednej lub kilku frakcyj z par zawartych w lotnej mieszaninie, przyczem poszczególne aparaty kondensacyjne mogą działać, jako deflegma-

tory. W ten sposób z aparatów kondensacyjnych odpływają przez syfony *11* i *12* przekroplone frakcje, uzyskane z cieczy dystylowanej w złączonej z temi aparatami rurze dystylacyjnej. Pozostałość lotna nieskroplona w aparatach kondensacyjnych, a złożona głównie z gazu obojętnego i składników dystylowanej cieczy, zostaje odprowadzona przez rurę *13* do aparatu wywołującego krążenie ośrodka gazowego, w przewodzie np. do przewietrznika *14*, który ją wprowadza zpowrotem rurą *15* przez otwór *7* do tej samej rury dystylacyjnej. Celem utrzymania jednostajnego ciśnienia gazu w każdej części aparatu dystylacyjnego rura *13* jest złączona zapomocą dopływu *16* z nieuwzględnionym na rysunku aparatem, utrzymującym stałe ciśnienie w obwodzie cyrkulacji, a więc np. ze zbiornikiem gazowym.

Zastrzeżenia patentowe. 1. Metoda zachowawczej dystylacji ropy naftowej, mazi pogazowej i podobnych cieczy bitumicznych sposobem ciągłym, znamienna tem, że ciecz poddana dystylacji spływa po wewnętrznej powierzchni rury metalowej z zewnątrz ogrzewanej i obracającej się około swej osi dłuższej, przyczem w przeciwprądzie do cieczy przepływają przez rurę pary wytworzone z dystylowanej cieczy, rozcieńczone obojętnemi parami lub gazami tak, że nieoddystylowana pozostałość spływa na jednym końcu rury, a części lotne uchodzą drugim końcem rury do urządzeń kondensacyjnych.

2. Metoda według zastrz. 1, znamienna tem, że ciecz dystylowana przepływa kolejno przez szereg rur dystylacyjnych w ten sposób, iż pozostałość z jednej rury wchodzi do rury następnej i t. d. zaś pary uchodzące z poszczególnych rur poddaje się oddzielnie kondensacji.

3. Metoda według zastrz. 1 i 2, znamienna tem, że rury dystylacyjne są wykonane z metalu dobrze przewodzącego ciepło i posiadają grube ścianki, by pomimo nierównomiernego ogrzewania rur nie następowały miejscowe przegrzania wewnętrznej ich powierzchni, która oddaje ciepło do cieczy dystylowanej, a to w celu umożliwienia wyłącznie powierzchniowego parowania.

4. Metoda według zastrz. 1 — 3 znamienna tem, że pary, uchodzące z rur dystylacyjnych, poddaje się stopniowej kondensacji przy równoczesnem frakcjonowaniu na dwie lub więcej frakcyj.

5. Metoda według zastrz. 1 — 4 znamienna tem, że mieszaninę par dystylatu i obojętnych gazów, uchodzącą z poszczególnej rury dystylacyjnej, po skondensowaniu płynnych składników, wprowadza się zpowrotem do rury dystylacyjnej.

6. Urządzenie do wykonania metody według zastrz. 1 — 4 znamienne tem, że składa się z szeregu kaskadowo ustawionych, poziomych lub mało nachylonych rur z dobrze przewodzącego metalu o grubych ścianach ogrzewanych z zewnątrz i obracających się około swych osi dłuższych w nieruchomych dławikach, opatrzonych u jednego końca dopływem cieczy dystylowanej i odpływem dla par i gazów, połączonym z urządzeniami kondensacyjnemi, zaś w drugim końcu posiadających dopływ dla obojętnych par lub gazów, jako też odpływ dla płynnej pozostałości dystylacyjnej połączony z syfonem komunikującym z dopływem cieczy do następnej, niżej położonej rury dystylacyjnej.

7. Urządzenie według zastrz. 1 — 6, znamienne tem, że odpływ dla par i gazów uchodzących z każdej rury dystylacyjnej, jest połączony okrężnym przewodem z dopływem gazów obojętnych, wchodzących do tej samej rury dystylacyjnej, w który to przewód są włączone aparaty kondensacyjne, aparat do wywoływania krążenia ośrodka gazowego w przewodzie oraz połączenie z aparatem utrzymującym stałe ciśnienie w obwodzie cyrkulacji".

W wynalazku tym jest zastosowane krążenie medjum gazu obojętnego, przyczem to środowisko nie jest już nośnikiem ciepła, jak w metodzie jedlickiej, ale spełnia jedynie zadanie czynnika przyspieszającego parowanie przez mechaniczne unoszenie z sobą par do urządzeń kondensujących. W rezultacie cyrkulujące medjum nie ulega ciągłej wymianie, a jego objętość pozostaje praktycznie niezmieniona; dzięki tym momentom niema żadnych trudności w całkowitem wykropleniu zawartych w tem środowisku par cieczy dystylowanej. Doprowadzenie ciepła odbywa się przez ściany lekko pochylonych i powoli obracających się, ogrzewanych z zewnątrz rur metalowych, po których wewnętrznej powierzchni spływa cienką warstwą ropa naftowa, ulegając powierzchniowemu parowaniu, przyczem strumień obojętnych gazów, płynących w kierunku przeciwnym do ruchu cieczy, unosi z sobą wytworzone pary. Wynalazca zrealizował w ten sposób postulat powierzchniowego parowania przy stosunkowo niskiej temperaturze i krótkim czasie zetknięcia się cieczy z powierzchniami oddającemi ciepło.

Doświadczenia wykonane w półtechnicznej aparaturze przez inż. T. Chmurę, w pracowni profesora Mościckiego we Lwowie, potwierdziły przewidywania wynalazcy co do zachowawczego przebiegu dystylacji ropy naftowej. Aparat próbny nie mógł oczywiście dać odpowiedzi na kwestję ekonomji procesu pod względem cieplnym.

Poza wymienionemi wynalazkami, obejmującemi całokształt problemu dystylacji ropy naftowej, podał profesor Mościcki ulepsze-

nie kotłowej dystylacji olejowej, zmierzające do usunięcia z par przed ich kondensacją, porwanych przez prąd pary drobnych kropelek cieczy dystylowanej. Zabieg ten, dający w rezultacie podwyższenie czystości dystylatów olejowych, opisuje patent polski Nr. 5610, p. t. „Metoda dystylacji olejów mineralnych" zgłoszony dnia 24 grudnia 1925 r., który w całości przytaczamy:

„Przy dystylacji ropy naftowej dużą komplikację stanowi porywanie samej dystylowanej cieczy, powodując tem zanieczyszczanie dystylatów. To niepożądane zjawisko zachodzi w znacznie większej mierze w tej fazie dystylacji, przy której stosuje się znaczne ilości pary wodnej. Z tego powodu kondensaty, otrzymywane przy zwyczajnej przeróbce ropy naftowej, są silnie zabarwione i wymagają specjalnej rafinacji. Zanieczyszczenie to daje się jeszcze więcej we znaki przy frakcjach parafinowych dystylacji. Okazało się bowiem, iż stosunkowo bardzo niewielkie zanieczyszczenie dystylatu parafinowego asfaltem zmniejsza znacznie zdolność krystalizacji parafiny, a tem samem utrudnia jej wydzielanie.

Celem przeciwdziałania porywaniu cieczy w ciągu dystylacji olejów stosuje się do tej pory odpowiednie deflegmatory, z których kondensat wraca z powrotem do kotła dystylacyjnego, lub też jest odbierany jako oddzielna frakcja. Urządzenia te nie są jednak w stanie skutecznie przeciwdziałać omawianej komplikacji, a to z tego powodu, iż ma się tu do czynienia z rozpylonemi bardzo małemi kropelkami cieczy, których napięcie powierzchniowe przy tego rodzaju dyspersji osiąga olbrzymie wprost wartości i skutkiem tego cząstki te nie zlewają się ze sobą, a unosząc się bez trudności w parach dystylatu, omijają z łatwością przeciwstawione im najrozmaitsze przeszkody, stosowane w zbudowanych w tym celu deflegmatorach.

Niniejszy wynalazek dotyczy ulepszonej metody dystylacji olejów mineralnych, pozwalającej otrzymywać frakcje dystylatu zupełnie pozbawione porwanych części cieczy dystylowanej, a polegającej na tem, że pary dystylatu na drodze swojej, pomiędzy powierzchnią wrzącej cieczy a chłodnicą, poddaje się działaniu cichych wyładowań elektrycznych, bądź też silnego pola elektrycznego, a skondensowanym w ten sposób porwanym pyłkom cieczy pozwala się bądź to wrócić do kotła dystylacyjnego, bądź też zbiera się je jako specjalną frakcję.

Zastrzeżenie patentowe: Metoda dystylacji olejów mineralnych, znamienna tem, iż pary dystylatów na drodze swojej, pomiędzy powierzchnią wrzącej cieczy a chłodnicą, poddaje się działaniu cichych wyładowań elektrycznych, bądź też silnego pola elektrycznego, celem umożliwienia kondensacji, porwanych wraz z parami dystylatu pyłków cieczy dystylowanej".

Doświadczalne opracowanie tego tematu zostało wykonane przez Dr. St. Pawlikowskiego w lwowskiej pracowni profesora Mościckiego[21]).

Z pracami nad problemem dystylacji, ujętym przez profesora Mościckiego ogólnie, jako zagadnienie zachowawczej dystylacji ciekłych mieszanin węglowodorowych, a więc nietylko ropy naftowej, ale również mazi węglowej i t. p. łączą się pomysły dotyczące procesów suchej dystylacji stałych ciał organicznych, a w szczególności węgla kamiennego i drewna. Zasada użycia powstających w samym procesie dystylacji par i gazów, jako środka przenoszącego ciepło, została przez wynalazcę wzięta za podstawę przy opracowaniu zagadnienia dystylacji rozkładowej. Zważywszy, że proces rozkładu przebiega w kilku stadjach, wskutek czego skład powstających par ulega w okresie dystylacji poważnym zmianom, profesor Mościcki projektuje rozdzielenie materjału dystylowanego na szereg równolegle pracujących komór, z których każda znajdując się w danym momencie w innem stadjum rozkładu, wydziela odpowiadające odnośnemu stadjum produkty lotne, jednak przeciętny skład par i gazów opuszczających wszystkie komory po zmieszaniu w wspólnym rurociągu zbiorczym, jest podczas całego procesu praktycznie ten sam. Tak więc osiąga się możliwość prowadzenia procesu dystylacji w sposób ciągły. Podobnie jak w dystylacji naftowej mamy tu krążenie par i gazów przez przegrzewacz i z powrotem przez wszystkie komory równolegle. Nadmiar gazów i par przyrastający w kole cyrkulacji odprowadza się do urządzeń kondensujących, zaś gazy trwałe gromadzi się w zbiorniku regulującym ciśnienie w systemie krążenia. Szczegółowy opis tego sposobu postępowania przeznaczonego głównie do dystylacji węgla kamiennego, celem produkcji półkoksu, znajdujemy w patencie polskim Nr. 749 zgłoszonym dnia 29 listopada 1920 r. p. t. „Metoda i urządzenie do suchej dystylacji stałych substancyj, zawierających bitumen lub celulozę".

Tekst patentu brzmi następująco:

„Istotę niniejszego wynalazku stanowi dystylowanie substancyj bitumicznych lub celulozowych przez bezpośrednie zetknięcie dystylowanego materjału z przegrzanemi parami i gazami, wytwarzanemi podczas samego procesu dystylacji. Te pary i gazy uchodzące z przestrzeni wypełnionych materjałem bitumicznym, względnie celulozowym, są utrzymywane w stałej cyrkulacji zapomocą stosow-

[21]) Inż. St. Pawlikowski: „O możliwości stosowania elektrycznego odpylania przy dystylacji ropy naftowej". „Przemysł Chem. 10, 25, (1926).

nego urządzenia np. wentylatora, który ciągnie te pary z przestrzeni dystylacji i przeprowadza je przez przegrzewacz, opalany bezpośrednio gazami spalania, zpowrotem do przestrzeni dystylacji, tak, że przegrzane pary i gazy, przechodząc przez cały przekrój tej przestrzeni, oddają substancji dystylowanej ciepło, potrzebne do rozkładu. Niezależnie od ilości par i gazów, krążących w tem kole, wytwarza się wobec coraz dalej idącego rozkładu materjału, nadmiar par i gazów. Jedynie ten nadmiar odprowadza się z obiegu do urządzeń skraplających, w których oddzielne frakcje płynnego dystylatu ulegają skropleniu, zaś gaz o dużej wartości opałowej można gromadzić w odpowiednim zbiorniku do dalszego użytku.

Przy tej metodzie dystylacja odbywa się w niskiej temperaturze bez szkodliwego przegrzewania, jakie ma miejsce w sposobie retortowym; skutkiem tego otrzymuje się dystylaty nierozłożone, naturalnie o ile pary przechodzące przez przegrzewacz nie będą narażone na podgrzewanie do temperatury wyższej, niż potrzeba do przebiegu dystylacji, co da się zawsze uskutecznić. Przy węglu kamiennym otrzymuje się zatem nierozłożoną smołę pierwszorzędową alifatyczną i gaz ubogi w wodór, a bogaty w węglowodory.

Dalszą zaletą nowej metody jest szybkość procesu dystylacji, albowiem ośrodek ogrzewający, otaczając wszystkie kawałki materjału dystylowanego, oddaje ciepło bezpośrednio i równomiernie wszystkim powierzchniom materjału, znajdującym się wewnątrz przestrzeni dystylacji.

Dzięki zastosowaniu par dystylatu do przenoszenia ciepła ma się do czynienia z ośrodkiem o bardzo wysokiem cieple właściwem, przewyższającem kilkakrotnie ciepło właściwe zwyczajnych gazów lub pary wodnej. Wskutek tego stosunkowo małe objętości tych par prowadzą z sobą wielkie ilości energji cieplnej.

Bardzo ważną zaletą opisywanej metody jest ten czynnik, że ciepło, pobierane w przegrzewaczu przez pary destylatów, pominąwszy małe straty przez promieniowanie, zużywa się jedynie na podtrzymywanie procesu dystylacji, a to dzięki temu, że przegrzane pary po oddaniu części ciepła materjałowi dystylowanemu, nie chłodząc się więcej, wchodzą znowu do przegrzewacza.

W dalszym ciągu dobrą stroną nowego sposobu dystylacji jest możność stosowania żelaznych ścian wewnętrznych i minimalne zużycie aparatury w porównaniu z dystylacją retortową.

Wreszcie mimo bezpośredniego ogrzewania parami i gazami, pary, idące do skraplania, nie są wcale rozcieńczone, co ułatwia znacznie ich skroplenie i nie wymaga wielkich urządzeń skraplających.

Wprowadzając do obiegu krążących par i gazów szereg przestrzeni dystylacyjnych, w których proces dystylacji znajduje się w rozmaitych stadjach, przyczem ośrodek parowogazowy przepływa przez nie równolegle, można osiągnąć praktycznie ciągłość procesu dystylacji. W ten bowiem sposób łatwo jest utrzymać zarówno temperaturę jak i skład mieszaniny par i gazów, idących do przegrzewacza, na stałym poziomie, tak, że dla stałych warunków panujących w przegrzewaczu osiąga się bez osobnego regulowania stałość temperatury par opuszczających przegrzewacz. W ten sposób także ilość i skład par idących do skraplania jest również stała. Te wszystkie czynniki pozwalają na daleko idące zautomatyzowanie procesu.

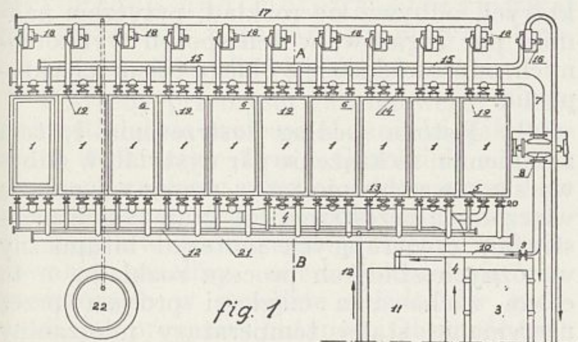
Gdyby w specjalnych przypadkach zachodziła obawa że pary dystylatów, przechodzące przez przegrzewacz będą ulegać w pewnym stopniu rozkładowi, to omawianą metodę można w ten sposób zmodyfikować, że pary użyte do krążenia, zanim wejdą do urządzenia przegrzewającego, przechodzą przez aparat skraplający, celem usunięcia z nich frakcyj najwyżej wrzących, jako najbardziej narażonych na ewentualny rozkład.

Każda przestrzeń dystylacyjna, w której właśnie ukończył się proces rozkładu i którą zapomocą zasuw wyłączono z obiegu krążących par, zawiera stałą pozostałość dystylacyjną podgrzaną do końcowej temperatury dystylacji i pewną ilość par dystylatu. Dla usunięcia tych par i równoczesnego regenerowania energji cieplnej, zawartej w pozostałości dystylacyjnej, przeprowadza się przez tę przestrzeń jakikolwiek gaz, wolny praktycznie od tlenu; gaz ten, usuwając z przestrzeni dystylacyjnej pary dystylatów i ochładzając pozostałość dystylacyjną, ogrzewa się. Podgrzany w ten sposób gaz przechodzi do innych przestrzeni dystylacyjnych, zawierających materjał nie poddawany jeszcze procesowi rozkładu, a to celem wstępnego podgrzania i wysuszenia tego materjału, zanim zostanie włączony do obiegu krążenia przegrzanych par. O ile gaz, użyty do oziębienia pozostałości dystylacyjnej, jest palny, t. j. ma wartość kaloryczną, można przestrzeń dystylacji, przed jej opróżnieniem, przemyć powietrzem, aby umożliwić wyzyskanie tego do celów opałowych.

Przestrzeń dystylacyjna, którą właśnie napełniono świeżym materjałem, przeznaczonym do dystylacji, zawiera atmosferę powietrzną. Celem jej usunięcia przeprowadza się przed rozpoczęciem procesu podgrzewania materjału przez tę przestrzeń dystylacyjną gaz, wolny praktycznie od tlenu.

Celem należytego objaśnienia tej metody i urządzeń mogących służyć do jej wykonywania, opisano poniżej przykład urządzenia

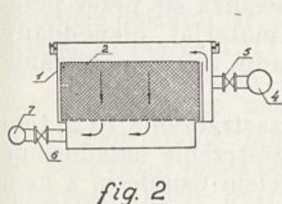
do suchej dystylacji węgla kamiennego dla produkcji półkoksu, smoły pierwszorzędowej w postaci jej poszczególnych frakcyj i gazu węglowego o dużej wartości opałowej. Przykład ten uwidoczniono schematycznie na załączonych rycinach. Rycina 8 przedstawia urządzenie w rzucie poziomym, zaś fig. 2 (rycina 9) wyobraża przekrój pionowy we-

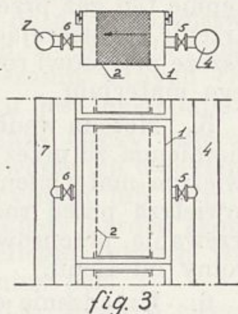


Rycina 8.

dług linji *AB*. Na fig. 3 (rycina 9) uwidoczniona jest odmiana urządzenia.

Jako przestrzenie dystylacyjne służy szereg komór oznaczonych cyfrą *1*. Komory te, zbudowane z blachy żelaznej, są izolowane nazewnątrz od strat ciepła, co jednak dla wyrazistości pominięto na rysunku. Wierzch komory stanowi ruchoma pokrywa z uszczelnieniem wodnem. W każdej komorze znajduje się metalowa skrzynia *2*, otwarta u góry, z dnem sporządzonem z siatki lub dziurkowanej blachy. Ruchomy żóraw podnosi skrzy-





Rycina 9.

nię i po napełnieniu węglem umieszcza z powrotem w komorze, którą następnie zamyka przez przyłożenie pokrywy. Przepływ par i gazów przez warstwę węgla odbywa się tu w kierunku pionowym, jak to uwidacznia fig. 2, przedstawiająca przekrój komory według linji *A* — *B*. Odmienną cokolwiek konstrukcję, przy której przepływ par i gazów odbywa się w kierunku poziomym, uwidacznia fig. 3. Ciepło, potrzebne do procesu dystylacji, otrzymują pary dystylatów w przegrzewaczu *3*, skąd przewód *4* prowadzi przegrzane pary i gazy do komór dystylacyjnych *1*, które można w dowolnej liczbie włączać i wyłączać z obiegu zapomocą zaworów *5*. Pary, przechodząc przez komory oddają nadwyżkę ciepła, pobranego w przegrzewaczu, materjałowi, wypełniającemu komory, poczem przez zawory *6* dostają się do rurociągu *7*, który prowadzi je zapomocą dmuchawy *8* zpowrotem do przegrzewacza.

W ten sposób wytwarza się zamknięty obieg krążenia tych par i gazów.

Nadmiar par i gazów, powstających w komorach, wychodzi z obiegu przez zawór *9* przewodem *10* do urządzeń skraplających *11*. Tam ulegają wykropleniu płynne składniki, podczas, gdy gazy nieskroplone idą ze skraplacza do zbiornika gazowego, nieuwidocznionego na rysunku. Zbiornik ten jest równocześnie regulatorem ciśnienia panującego w sieci krążenia.

Ze zbiornikiem tym jest połączony przewód gazowy *12*, który doprowadza gaz do komór zapomocą zaworów *13*; ma to na celu usunięcie powietrza z komór, świeżo węglem napełnionych, zanim rozpocznie się ich podgrzewanie. Przez zawory *14* dostaje się mieszanina gazu z powietrzem do przewodu *15*, przez który wentylator *16* prowadzi ją do paleniska przegrzewacza. Zamiast pobierać gaz o dużej wartości opałowej ze wspomnianego zbiornika, można do przemywania komór używać gazu generatorowego, wytwarzanego z półkoksu w osobnem urządzeniu. Dla chłodzenia zawartości komór każdorazowo po ukończonej dystylacji wprowadza się do nich gaz z rurociągu *17* przez nieuruchomiony w danej chwili odnośny wentylator *18* i przez zawory *19*. Gaz ten, stykając się w komorach z rozgrzanym półkoksem, ogrzewa się a następnie przez zawory *20* dostaje się do zbiorczej rury *21*. Stąd skierowuje się gorący gaz do tych komór, z których właśnie usunięto powietrze przez opisane powyżej przemywanie gazem beztlenowym. Mianowicie, gorący gaz z rurociągu *21* przez odpowiedni zawór *20* dostaje się do zimnej jeszcze komory. Przechodząc przez nią ogrzewa, a zarazem suszy jej zawartość, poczem, cokolwiek ochłodzony, powraca przynależnym do tej komory zaworem *19* przez będący w ruchu odnośny wentylator *18* do rurociągu *17*. Rurociąg ten, cieplnie nie izolowany, łączy się dla wyrównania ciśnienia z małym zbiornikiem *22*. Ponieważ gaz, będący w tym obiegu, nasyca się stopniowo parą wodną, przeto w rurociągu *17*, chłodzonym otaczającem powietrzem, wydziela się częściowo woda i odpływa z rurociągu. Do opisanego obiegu może być również użyty jakikolwiek gaz beztlenowy, podobnie jak przy przemywaniu komór z powietrza.

Obraz ruchu opisanego przykładu urządzeń dystylacyjnych zyskuje na wyrazistości, gdy się uprzytomni poszczególne fazy, w ja-

kich w danym momencie znajdują się wszystkie komory. Z dziesięciu komór, przedstawionych w niniejszym przykładzie, w pięciu odbywa się proces suchej dystylacji, t. zn. przez nie przechodzą pary i gazy, przegrzane w przegrzewaczu. Wprawdzie przejście par i gazów przez te komory odbywa się równolegle tak, że temperatura par, wchodzących do każdej komory, jest jednakowa (około 450^0), to jednak stan procesu dystylacji w każdej z tych komór zosobna jest różny, co stwierdzają termometry, umieszczone w przewodach odprowadzających pary z poszczególnych komór, wykazując różne temperatury par, opuszczających komory. Te różnice są spowodowane tem, że proces dystylacji nie był rozpoczynany w tych pięciu komorach jednocześnie, lecz mniej więcej w jednogodzinnych odstępach. Wskutek tego, że włączanie nowych komór i wyłączanie tych, w których proces dystylacji się ukończył, odbywa się w równych odstępach czasu, temperatura mieszaniny par, idących do przegrzewacza, jest mniej więcej stała (około 250^0) w ciągu całego ruchu urządzenia, a zarazem skład par, idących do urządzeń skraplających, jest prawie stały.

Równocześnie dwie inne komory znajdują się w stadjum chłodzenia po ukończonej już dystylacji, oczywiście również z prawie jednogodzinną różnicą trwania procesu chłodzenia.

W dwóch jeszcze innych komorach odbywa się suszenie i podgrzewanie przeznaczonego do dystylacji węgla zapomocą gazów, podgrzanych w poprzednio wymienionych dwóch komorach.

Wreszcie jedna komora znajduje się w stadjum manipulacji, to znaczy, że żóraw, po zdjęciu pokrywy, zabiera z niej skrzynię z ochłodzonym półkoksem, przewozi ją do miejsca wyładowania, a drugą skrzynię, napełnioną świeżym węglem wstawia do komory, którą zpowrotem zamyka. Do tego działu czynności należy też przemywanie wnętrza komory gazem beztlenowym. Opisane czynności zajmują mniej więcej godzinę czasu.

Podany tu przykład nie wyczerpuje naturalnie wszystkich możliwości wykorzystania nowej metody. W pewnych razach, kiedy materjał użyty do dystylacji, ma postać dużych brył, a przeto czas wymagany do ukończenia całego procesu, jest bardzo długi, więc i szybkość, z jaką przegrzane pary oddają ciepło w nich zawarte, jest niewielka, jest bardziej celowem prowadzić te pary przez dwie albo więcej w szereg za sobą ustawionych komór. W ostatnim przypadku do obiegu par nie są włączone do równoległego przepływu poszczególne komory, ale pewna ilość grup, składających się z dwóch lub więcej za sobą ustawionych komór.

Zastrzeżenia patentowe. 1. Metoda suchej dystylacji stałych substancyj, zawierających bitumen lub celulozę, tem znamienna, że pary samych dystylatów wychodzące z przestrzeni, w których odbywa się rozkład stałych substancyj bitumicznych, przed ich skropleniem zmusza się do stałego krążenia, przeprowadzając je przez osobne urządzenie przegrzewające zpowrotem do przestrzeni, w których odbywa się rozkład, przyczem nadmiar par i gazów, w ten sposób wytworzonych, odprowadza się z obiegu celem ich skroplenia.

2. Metoda według zastrzeżenia 1, tem znamienna, że krążenie par dystylatów odbywa się równocześnie przez szereg równolegle włączonych przestrzeni lub grup takich przestrzeni, zawierających materjał bitumiczny w różnych stadjach procesu rozkładu, a to celem zachowania ciągłości procesu przez utrzymanie stałej temperatury mieszaniny par i gazów, idących do przegrzewacza i przez utrzymanie stałego ich składu.

3. Metoda według zastrzeżenia 1 i 2, tem znamienna, że pary użyte do krążenia, przed przejściem do urządzenia przegrzewającego przechodzą przez urządzenie skraplające celem usunięcia z nich frakcyj najwyżej wrzących.

4. Metoda według zastrzeżenia 1 i 2 tem znamienna, że przez te przestrzenie, w których proces rozkładu właśnie się ukończył, celem regenerowania energji cieplnej, zawartej w pozostałości dystylacyjnej, przeprowadza się gaz praktycznie wolny od tlenu, a następnie ten gaz przeprowadza się przez przestrzenie, zawierające materjał niepoddany jeszcze procesowi rozkładu, celem podgrzania tego materjału.

5. Metoda według zastrzeżenia 1 i 2, tem znamienna że przez przestrzenie naładowane świeżym materjałem, celem usunięcia z nich powietrza przed rozpoczęciem procesu podgrzewania, przeprowadza się gaz, praktycznie wolny od tlenu.

6. Urządzenie do wykonywania metody według zastrzeżenia 1 i 2, tem znamienne, że w zamkniętym obwodzie przewodów dla par i gazów znajduje się jedna lub więcej komór napełnionych stałą substancją bitumiczną, aparat, powodujący krążenie par i gazów, przegrzewacz i upust, a to celem wywołania stałego krążenia par i gazów, wychodzących z komór, przez przegrzewacz i zpowrotem do tych komór i celem odprowadzania nadmiaru par i gazów do urządzeń skraplających.

7. Urządzenie według zastrzeżenia 6, tem znamienne, że oprócz głównego zamkniętego obwodu przewodów dla par i gazów, krążących przez komory, wentylator i przegrzewacz, znajduje się jeszcze jeden lub dwa

zamknięte obwody przewodów dla gazu, krążącego przez komory.

8. Urządzenie według zastrzeżenia 6 i 7 tem znamienne, że w zamkniętym obwodzie przewodów dla par i gazów znajduje się aparat skraplający celem usuwania z par, idących do przegrzewacza, frakcyj najwyżej wrzących".

III. Prace nad metodą otrzymywania gazoliny z gazów ziemnych drogą absorbcyjną.

Potrzeby przemysłu gazolinowego, z którym zetknął się profesor Mościcki, jako doradca techniczny firm „Gazolina" i „Gaz ziemny", znalazły również oddźwięk w Jego pracy twórczej. Na tem polu należy wymienić najpierw rozwiązanie problemu frakcjonowania gazoliny, celem oddzielenia rozpuszczonych w gazolinie składników gazowych, jak propanu i butanów. Obecność tych gazów, powodująca zbyt wysoką prężność par, utrudnia transport gazoliny i powoduje poważne straty przy jej magazynowaniu. Szczególnie gazoliny, otrzymywane metodą kompresyjną, są bogate w składniki gazowe, które wydzielone i wykroplone, jako t. zw. gazol mogą być korzystnie zużyte, przyczem uwolniona od nich gazolina traci niepożądane, wymienione wyżej właściwości. Wynalazek profesora Mościckiego umożliwia przeprowadzenie tego procesu stabilizacji gazoliny bez strat, pomimo wielkiej lotności składników mieszaniny, a to wskutek prowadzenia całego procesu dystylacji pod zwiększonem ciśnieniem. Ochrona wynalazku opiera się na patencie polskim Nr. 56 z datą pierwszeństwa z dnia 27 marca 1917 r. p. t. „Metoda i aparat do rozdzielania mieszanin lotnych cieczy". Treść tego patentu jest następująca:

„Rozdzielanie mieszanin cieczy odbywa się zazwyczaj przez ogrzewanie ich w jakiemś naczyniu (kotle dystylacyjnym lub t. p.) i przy użyciu różnych niekiedy bardzo skomplikowanych kolumn deflegmacyjnych rozdziela się wrzące mieszaniny par.

Przy mieszaninach łatwo lotnych cieczy, np. węglowodorów i t. p. można to rozdzielenie uskutecznić na drodze znacznie prostszej, tańszej i w sposób znacznie lepiej odpowiadający celowi, omijając wogóle użycie kosztownych kotłów, względnie aparatów deflegmacyjnych, a używając deflegmatorów najprostszej konstrukcji np. pionowo ustawionych, wytrzymałych na ciśnienie kolumn z odpowiedniem wypełnieniem ziarnistem celem zwiększenia powierzchni, które to kolumny zasila się wprost mieszaniną, przyczem przypływ ciepła, ewentualnie jego odpływ, umożliwia się przy równoczesnem użyciu ciśnienia.

Zasada tej „dystylacji kolumnowej" polega na tem, że mieszaninę węglowodorów wprowadza się na zimno w sposób ciągły, z pominięciem wszelkich kotłów dystylacyjnych, wprost od góry do pionowo stojącej kolumny z drobnoziarnistem wypełnieniem, mającem na celu zwiększenie powierzchni. Kolumnę ogrzewa się z zewnątrz, albo z wewnątrz. Im bardziej ciecz opada w kolumnie, tem bardziej podnosi swą temperaturę, przyczem składniki o niższym punkcie wrzenia wyparowują, stykają się według zasady przeciwprądu z nowemi zimniejszemi partjami cieczy i dadzą się bocznemi odpustami w górnej części kolumny bardzo dokładnie i w sposób ciągły oddzielać od składników o wyższych punktach wrzenia, które spływają w dół i dadzą się oddzielnie ująć.

Tak prowadzone rozdzielanie cieczy, które jest li tylko zależne od średniej temperatury kolumny, a przy stałej temperaturze mieszaniny cieczy od szybkości jej dopływu, da się uskutecznić znacznie dokładniej niż zwykłe rozdzielenie drogą dystylacji, a pozatem w sposób idealnie ciągły.

Ponieważ kolumnę można przy pomocy izolacji cieplnej z łatwością ochronić od strat cieplnych, przeto cały proces przebiega bardzo ekonomicznie, a to głównie z tego względu, iż dopływ „ciepła skraplania" wyżej wrzących i odprowadzanie „ciepła parowania" lotnych części cieczy przyczyniają się do samego procesu deflegmacji bez zewnętrznego chłodzenia powietrznego i to właśnie w pożądanym kierunku.

Poniżej podano następujący przykład:

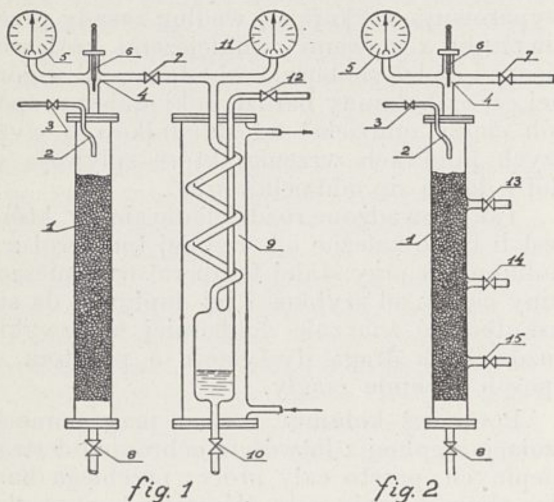
trzy normalne węglowodory o 5-ciu, 6-ciu i 7-iu atomach węgla (vide np. Engler-Höfer „Das Erdöl" IV.1919 S. 283) wykazują w temperaturze 0^0 tylko nieznaczne różnice prężności, natomiast znacznie większe przy wyższych temperaturach. Przy 0^0 wynosi prężność n-pentanu około 190, n-heptanu około 10 *mm Hg*. Przy 50^0 natomiast prężność n-pentanu wynosi około 1200, n-hexanu około 400, n-heptanu około 150 *mm* ciśnienia słupa rtęciowego. Chcąc jednak w opisanej powyżej kolumnie pracować z łatwo lotnemi mieszaninami węglowodorów w podwyższonej temperaturze należy odpowiednią nadwyżkę ciśnienia zastosować.

Regulowanie składnikami frakcyjnemi dystylatu możliwe jest przy zastosowaniu powyższej metody i potrzebnej do tego aparatury nie tylko temperaturą, ale również ciśnieniem przy pomocy wentyla, co niejednokrotnie jest znacznie wygodniejsze.

Istota metody i potrzebnych do jej stosowania urządzeń da się w tem ująć, że mieszaniną cieczy zasila się w sposób ciągły od góry, odpowiednio ogrzaną kolumnę, dającą się zamykać wentylami, wypełnioną materjałem o dużej powierzchni, przyczem poddaje się ją

deflegmacji, używając równocześnie nadwyżki ciśnienia regulowanego wentylami, skutkiem czego łatwo lotne składniki odprowadza się górnym wentylem do kondensacji, a ciekłe składniki dolnym wentylem kolumny.

Jeden z możliwych przykładów wykonania aparatu służącego do stosowania powyższej metody, przedstawiony jest na rycinie 10, a to na fig. 1 widok częściowo w prze-



Rycina 10.

kroju, na fig. 2 widok również częściowo w przekroju innej formy wykonania kolumny.

Zimna mieszanina cieczy wchodzi stale od góry do ogrzanej kolumny *1* rurą *2*, opatrzoną wentylem *3*. Wydzielone lekkie pary przechodzą przez boczną rurę *4*, połączoną z jednej strony z manometrem *5* i termometrem *6*, z drugiej zaś z wentylem odpustowym i regulacyjnym *7*. Ciężko lotne składniki zbierają się u dołu kolumny i dadzą się odpuścić wentylem *8* (ewentualnie samoczynnym) lub też poprowadzić dalej wykorzystując nadwyżkę ciśnienia.

Chwytanie oddzielnych składników odbywać się może albo wprost, przy pomocy jakiejkolwiek chłodnicy *9*, pod zwykłem ciśnieniem atmosferycznem, albo też pod nadwyżką ciśnienia w chłodnicy, które oczywiście musi być nieco niższe, niż w kolumnie 1, co daje się jednak z łatwością uzyskać wentylem *10*, obserwując manometr *11*. Kondensaty odpuszczać można albo wprost wentylem *10*, do naczyń przenośnych, albo też, o ile obecne są trudno dające się skroplić gazy lub gazy trwałe (przy gazolinie: metan, powietrze i t. p.) do rezerwoaru z gazowym wentylem odpustowym *12*, przy pomocy którego gazy można odpuścić. W tym ostatnim wypadku można gazów pozostających pod nadwyżką ciśnienia przez ekspansję na ciśnienie niższe zużyć do chłodzenia kondensatów w chłodnicy *9*.

Składniki ciekłe zbierające się na dnie kolumny *1*, można też, korzystając z nadwyżki ciśnienia zapomocą wentyla automatycznego *8*, przeprowadzić na drugą, ewentualnie dalszą, podobnie zbudowaną kolumnę celem dalszego rozdzielenia.

O ile chce się równocześnie odbierać kilka składników o różnych punktach wrzenia, to w tym celu da się przewidzieć w różnych wysokościach kolumny *1* kilka wentyli odpustowych *13*, *14*, *15* (fig. 2, rycina 10).

Zastrzeżenia patentowe: 1. Metoda rozdzielania mieszanin lotnych cieczy, tem znamienna, że mieszaninę zapomocą kolumny odpowiednio ogrzanej, opatrzonej wentylami, od góry w sposób ciągły mieszaniną cieczy zasilanej, wypełnionej materjałem o dużej powierzchni, poddaje się deflegmacji, przy równoczesnem użyciu ciśnienia, przyczem łatwo lotne składniki odprowadza się z górnej części kolumny, a ciekłe z jej części dolnej.

2. Metoda wedle zastrz. 1, tem znamienna, że odprowadzone z górnej części kolumny łatwo lotne pary skrapla się pod ciśnieniem i przy odpowiedniem ochłodzeniu.

3. Metoda wedle zastrzeżenia 1, tem znamienna, że ciekłe składniki zbierające się na dnie kolumny przeprowadza się zapomocą ciśnienia panującego w kolumnie na drugą, względnie dalsze kolumny, celem następnego ciągłego rozdzielania.

4. Aparat do wykonania metody wedle zastrzeżenia 1, tem znamienny, że używa się pionowo stojącej kolumny ogrzewanej od zewnątrz albo od wewnątrz, posiadającej w swej górnej części wentyl, służący do odprowadzania par, a w swej dolnej części wentyl, najlepiej automatyczny, służący do odprowadzania kondensatów.

5. Aparat wedle zastrzeżenia 4, tem znamienny, że kolumna opatrzona jest w odpowiednich wysokościach jednym lub kilku wentylami odpustowemi, które umożliwiają stałe odprowadzanie podczas procesu dystylacji składników o różnych punktach wrzenia.

6. Aparat do wykonywania metody wedle zastrzeżenia 2, tem znamienny, że górny przewód złączony jest ze stojącą pod ciśnieniem chłodnicą i zbiornikiem na kondensat, służącym do odpuszczania kondensatów, przyczem poza zbiornikiem na kondensat przewidziany jest wentyl umożliwiający odpuszczanie trwałych gazów, względnie, par nieskroplonych, przy panujących każdorazowo w chłodnicy warunkach ciśnienia i temperatury".

Kolumna do frakcjonowania gazoliny pod ciśnieniem była przedmiotem pracy eksperymentalnej inż. J. Pfanhausera[22]) wykonanej w II Instytucie Chem. Uniwersytetu J. K.

[22]) Przemysł Chem. 6, 341, (1922).

we Lwowie. Autor stwierdził użyteczność tego wynalazku do technicznej redystylacji gazoliny handlowej, celem wydzielenia najlotniejszych jej składników.

Główną zaletą patentowanej metody jest możność przeprowadzenia procesu bez użycia kompresorów dla skroplenia odfrakcjonowanych gazów węglowodorowych i przy pomocy zwyczajnej wody chłodzącej. Jest godnem uwagi, iż na tej samej zasadzie, na której opiera się wynalazek profesora Mościckiego, pracują urządzenia używane obecnie do stabilizacji gazoliny, jak np. aparaty firmy amerykańskiej ,,South-Western Engineering Co".

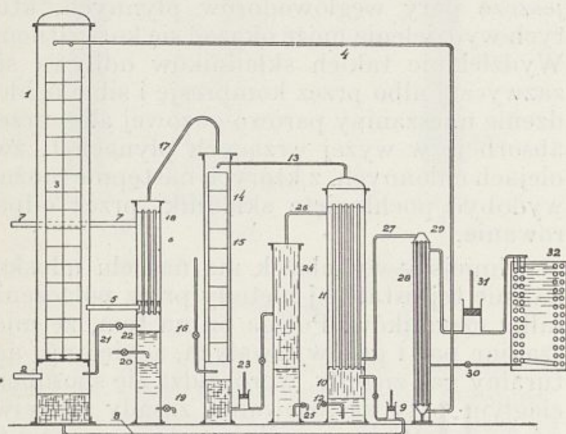
Do produkcji gazoliny odnosi się patent polski Nr. 1173 zgłoszony dnia 7 kwietnia 1922 r. p. t. ,,Metoda wydzielania płynnych składników z mieszanin ich par z gazami trwałemi, jak np. gazoliny z gazów ziemnych, zapomocą absorbcji w olejach chłonnych". Wynalazek ten powstał przy opracowaniu przez profesora Mościckiego projektu przebudowy fabryki spółki ,,Międzymiastowe Gazociągi" w Tustanowicach (obecnie ,,Gazolina"). Chodziło tam o ponowne uruchomienie zniszczonego zakładu, pracującego dawniej metodą kompresyjną, przyczem ze względów oszczędnościowych zależało na wykorzystaniu przy przebudowie resztek starych urządzeń, oraz na takiem prowadzeniu produkcji, by ciśnienie gazu odgazolinowanego nie było obniżone w stosunku do prężności surowego gazu ziemnego w gazociągu zasilającym. Dla tak sprecyzowanego problemu obrał profesor Mościcki metodę absorbcji zapomocą oleju mineralnego, schłodzonego przy użyciu kompresora amonjakalnego, prowadząc cały proces pod tem ciśnieniem, jakie panowało w gazociągu dostarczającym surowca. Absorbcja gazoliny odbywała się w okrągłej kolumnie, wypełnionej kwadratowego przekroju pakietami tac, tych samych wymiarów, co tace użyte w dystylacji ropy w Jedliczu. Na szczyt kolumny dopływał ciągłym strumieniem olej chłonny z temperaturą około — 7° i ściekając ku dołowi w przeciwprądzie do strumienia gazu ziemnego nasycał się parami gazoliny. Nasycony olej przechodził przez wymiennik ciepła, gdzie oddzielał pobraną z gazu wodę i z podwyższoną temperaturą wchodził do górnej części kolumny odpędowej, wypełnionej tacami. Tu w zetknięciu z wprowadzaną u dołu kolumny parą wodną uwalniał się od par gazoliny, skraplanej w oddzielnej chłodnicy, ziębionej gazem ziemnym, opuszczającym wieżę absorbcyjną. W opisywanem urządzeniu była w pełni zastosowana zasada regeneracji ciepła tak, że gorący odgazolinowany olej służył do podgrzania nasyconego oleju, zdążającego do kolumny odpędowej, poczem schładzał się ostatecznie w końcowej chłodnicy, ziębionej parami ekspandującego płynnego amonjaku. Stąd płynął olej z powrotem na kolumnę absorbcyjną, zamykając tem samem koło swego obiegu. Szczegółowy opis aparatury zawarty jest w tekście patentu, który poniżej przytaczamy:

,,W wielu wypadkach zachodzi w technice potrzeba wydzielenia płynnych składników z ich mieszanin z gazami trwałemi. Typowym przykładem tego jest wydzielanie t. zw. gazoliny t. j. mieszaniny nisko-wrzących węglowodorów naftowych z gazu ziemnego, składającego się z mieszaniny gazów trwałych jak metan, azot i t. p. i par wyższych homologów metanu jak pentan, butan, propan etc. Również gazy uchodzące z urządzeń do dystylacji ropy naftowej, po skropleniu w zwyczajnych chłodnicach zawierają obok gazów trwałych jeszcze pary węglowodorów płynnych, których wydzielenie może okazać się korzystnem. Wydzielanie takich składników odbywa się zazwyczaj albo przez kompresję i silne ochłodzenie mieszaniny parowo-gazowej albo przez absorbcję w wyżej wrzących płynach t. zw. olejach chłonnych, z których następnie można wydobyć pochłonięte składniki przez odparowanie.

Niniejszy wynalazek ma na celu udoskonalenie tej ostatniej metody przez połączenie kilku czynników. Polega on na tem, że mieszaninę par i gazów trwałych, a więc np. naturalny gaz ziemny, wprowadza się sposobem ciągłym przy zastosowaniu zasady przeciwprądu w zetknięcie z silnie, celowo poniżej 0° ochłodzonym olejem chłonnym, a uzyskany w ten sposób roztwór cięższych składników mieszaniny parowo-gazowej w oleju chłonnym poddaje się pod ciśnieniem, przy równoczesnem zastosowaniu zasady przeciwprądu, ciągłemu procesowi deflegmacji zapomocą pary wodnej, podczas której to deflegmacji pary pochłoniętych składników płynnych odpływają do chłodnicy, będącej pod tem samem ciśnieniem, pod jakiem odbywa się proces deflegmacji i ulegają tam skropleniu. Olej chłonny uwolniony przy tym procesie deflegmacji od pochłoniętych par poddaje się zkolei silnemu ochłodzeniu poniżej 0° i stosuje się ponownie w zamkniętym systemie do absorbcji — świeżej mieszaniny gazowo-parowej, stanowiącej w tym procesie surowiec wyjściowy.

Proces opisany odbywa się więc w zamkniętem kole, w którem krąży olej chłonny. Olej ten przechodząc najpierw przez urządzenie chłodzące, obniżające jego temperaturę celowo poniżej 0°, dostaje się w zetknięcie z mieszaniną parowo-gazową celem nasycenia się jej cięższemi składnikami, poczem nasycony olej po stosownem podgrzaniu odbywa proces deflegmacyjny, w którym traci pochłonięte składniki, a sam wraca znowu do urządzeń chłodzących na wstępie wymienionych.

Nowa metoda umożliwia wydobywanie cięższych składników z mieszanin parowo-gazowych w sposób bardziej ekonomiczny, niż sposoby dotąd stosowane. Dzięki stosowaniu znacznie ochłodzonego oleju chłonnego przy jednoczesnem użyciu przeciwprądu, który umożliwia prowadzenie absorbcji sposobem deflegmacyjnym, wystarcza tu dla absorbcji o wiele mniejsza jego ilość, niż przy używaniu oleju o zwyczajnej temperaturze. Drugim ważnym czynnikiem jest tu odpędzanie i skondensowanie pochłoniętych składników pod ciśnieniem, wobec czego straty łatwo lotnego materjału są wykluczone. Tak więc dzięki połączeniu wymienionych czynników uzyskuje się tutaj wyższy efekt techniczny w porównaniu z metodami znanemi.



Rycina 11.

Na załączonej rycinie 11 przedstawiony jest schematycznie przykład urządzenia do stosowania tej metody dla wydobywania gazoliny z gazu ziemnego. Absorbcja przez olej chłonny odbywa się w wieży *1*, do której u dołu wchodzi gaz ziemny przewodem *2*. W danym przykładzie gaz ma ciśnienie własne 2 *atm* z temperaturą zwyczajną 15°. W wieży tej znajduje się stosowne wypełnienie *3*, po którem spływa od góry zimny olej chłonny, podawany przewodem *4*. Zraszający płyn ma u góry temperaturę — 7°, a spływając ku dołowi, ogrzewa się przez stykanie z gorętszym gazem, oraz wskutek ciepła rozpuszczalności węglowodorów gazolinowych pochłanianych przez olej. Temperatura oleju, nasyconego węglowodorami gazolinowemi, a ściekającego na dno kolumny, wynosi w danym wypadku + 7°. Gaz ziemny po przejściu wypełnienia *3* dostaje się na szczyt kolumny absorbcyjnej z temperaturą — 7°; stąd płynie znowu ku dołowi przestrzenią wolną między ścianami, utrzymującemi wypełnienia a ścianami kolumny do przewodu *5*, a następnie do chłodnicy *6*, z której ogrzawszy się do temp. 22° przechodzi jako odgazolinowany do gazociągu *7* i może być użyty jak zwykle, jako materjał opałowy lub t. p. Olej nasycony parami gazoliny zmieszany z wodą, wydzieloną z naturalnego wilgotnego gazu ziemnego, a zbierający się w dolnej części kolumny *1*, idzie przewodem *8* do pompy *9*, która wprowadza go do aparatu dla wymiany ciepła *10*. Aparat ten posiada wewnątrz szereg rurek równoległych *11*, otoczonych płaszczem, przez który płynie ogrzany do 90° odgazolinowany olej chłonny. Ponieważ wchodząca u dołu aparatu mieszanina zimnego (+ 7°) nasyconego oleju i wody przepływa przez rury *11* ogrzewane z zewnątrz gorącym olejem, przeto temperatura jego podnosi się tak, że u góry aparatu olej posiada temperaturę 80°. Równocześnie odbywa się tu oddzielenie gatunkowo cięższej wody, którą od czasu do czasu odpuszcza się nazewnątrz zaworem *12*. Już podczas przepływu przez aparat *11* traci olej chłonny część zaabsorbowanej gazoliny, która w postaci par wraz z olejem dostaje się rurą *13* na szczyt kolumny deflegmacyjnej *14*. Kolumna ta ma również wypełnienie *15*, umożliwiające dokładne wzajemne stykanie się oleju z wprowadzaną u dołu przez przewód *16* parą wodną o temperaturze 120°. Dzięki temu urządzeniu odbywa się w kolumnie proces deflegmacji tak, że u góry kolumny uchodzą wraz z parą wodną pary gazoliny o temperaturze 90° a na dno kolumny ścieka gorący olej odgazolinowany wraz z częścią skroplonej wody. Pary gazoliny i para wodna przechodzą teraz przewodem *17* do górnej części chłodnicy rurkowej *6*. Wewnętrzne rurki *18* tej chłodnicy są otoczone z zewnątrz atmosferą zimnego odgazolinowanego gazu ziemnego, tak, że tu następuje skraplanie par i nadół chłodnicy ścieka skroplona gazolina i woda o temp. 15°. Ciśnienie w chłodnicy utrzymywane jest również na wysokości 2 atmosfer. Oddzieloną na samem dnie wodę odprowadza się zaworem *19*, zaś skroplona gazolina jako ostateczny produkt tej przeróbki odpływa zaworem *20*. Ewentualnie pochłonięte przez olej gazy trwałe, a nieskroplone w chłodnicy można wprowadzać przewodem *21* przez zawór *22* zpowrotem na dno wieży absorbcyjnej *1* skąd dostają się nakoniec do gazociągu *7*.

Pozostaje do omówienia dalszy przepływ mieszaniny gorącego oleju chłonnego i wody, spływającej na dno kolumny deflegmacyjnej *14*. Mieszaninę tę, mającą temperaturę 90° podaje pompa *23* do odstojnika *24*. Tu odbywa się oddzielanie obu płynów na zasadzie różnic ciężaru gatunkowego, a gorąca woda odpływa przez zawór *25*. Gorący olej odgazolinowany przechodzi rurą *26* do aparatu dla wymiany ciepła *10* i otaczając rury *11*, przez które przepływa olej nagazolinowany, ogrzewa go przez ścianki do 80°, sam zaś ochłodzony do 17° opuszcza aparat i przewodem *27*

wchodzi do chłodnicy *28*. Przepływając przez wewnętrzne rury *29*, chłodzone z zewnątrz parami ekspandującego skroplonego amonjaku, ochładza się olej do — 7° i odpływa u dołu chłodnicy przewodem *4* do kolumny absorbcyjnej *1* aby rozpocząć tu na nowo swój obieg.

Do płaszcza chłodnicy *28* wprowadzany jest w części dolnej skroplony amonjak przez zawór *30*. Ponieważ w płaszczu chłodnicy panuje niskie ciśnienie wskutek ssącego działania kompresora *31*, przeto skroplony amonjak dopływający do płaszcza chłodnicy, ekspanduje i schładza się do — 10°. Pary amonjaku w znany sposób sprężane na 11 atmosfer, wchodzą przy temp. 80° do podwójnej wężownicy *32*, chłodzonej z zewnątrz wodą studzienną; tu następuje skroplenie amonjaku i ochłodzenie do 30°.

Zastrzeżenie patentowe: Metoda wydzielania płynnych składników par mieszanin ich z gazami trwałemi jak np. gazoliny z gazów ziemnych zapomocą absorbcji w olejach chłonnych tem znamienna, że mieszaninę par i gazów trwałych wprowadza się sposobem ciągłym przy zastosowaniu zasady przeciwprądu w zetknięcie z silnie ochłodzonym olejem chłonnym a uzyskany w ten sposób roztwór cięższych składników mieszaniny parowo-gazowej w oleju chłonnym poddaje się pod ciśnieniem przy równoczesnem zastosowaniu zasady przeciwprądu ciągłemu procesowi deflegmacji zapomocą pary wodnej, podczas której to deflegmacji pary pochłoniętych składników płynnych odpływają do chłodnicy, będącej pod tem samem ciśnieniem, pod jakiem odbywa się proces deflegmacji i ulegają tam skropleniu, zaś olej chłonny, uwolniony od pochłoniętych par, poddaje się znowu silnemu ochłodzeniu i stosuje ponownie w zamkniętym systemie do absorbcji świeżej mieszaniny gazowo-parowej".

Dla ilustracji wyników osiągniętych w przemyśle zapomocą powyższej metody, mogą służyć daty produkcji gazoliny w fabryce Nr. 6 firmy „Gazolina" w Borysławiu, według zestawienia, dostarczonego nam łaskawie przez zarząd tejże firmy, za czas od grudnia 1926 r. do końca września 1930 r. W tym czasie wyprodukowano w odnośnym zakładzie łącznie 5 541 273 *kg* gazoliny. Średnia produkcja miesięczna wynosiła w tym okresie zatem okrągło 12 wagonów, a mianowicie od 6 wagonów w r. 1927 do niespełna 19 wagonów w r. 1930. Z końcem września 1930 r. ruch tej fabryki został wstrzymany.

IV. Inne prace z dziedziny przemysłu naftowego.

Poza wielkiemi problemami dystylacji zachowawczej, rozdziału technicznego emulsyj ropnych i problemu absorpcji wszechstronny umysł profesora Mościckiego interesują też inne zagadnienia, dotyczące tak gazów ziemnych jak wosku ziemnego, procesu racjonalnej pirogenacji ropy i t. p.

Gdy w latach przedwojennych i w okresie wojny stał się aktualnym problem chemicznego uszlachetniania gazów ziemnych, zwłaszcza metanu, drogą chlorowania, podchodzi profesor Mościcki do rozwiązania tego tematu w inny sposób, niż wskazują na to patenty już podówczas istniejące. Przeciwdziała eksplozji w ten sposób, że kieruje oba składniki, reagujące do wnętrza kolumny termicznie izolowanej z ziarnistem wypełnieniem. Wykorzystuje ciepło reakcji egzotermicznej, moderując zbytnie podniesienie się temperatury przez balast gazowy np. obojętny gaz taki jak azot lub t. p. Ewentualnie tworzącą się sadzę usuwa w sposób wygodny i nie wymagający demontowania aparatury przez wypalanie samym gazem węglowodorowym, gdy zajdzie tego potrzeba. Dokładniej przedstawia nam myśli patentowego rozwiązania problemu poniżej przytoczony opis[23]).

„Przy chlorowaniu metanu lub węglowodorów zawierających metan, jak np. gazu ziemnego składającego się przeważnie z metanu należy chronić się nietylko przeciw eksplozji gazów reakcyjnych (chloru i metanu), lecz także przeciwdziałać zbyt wielkiemu podwyższeniu temperatury wywołanemu ciepłem reakcji. Te trudności dadzą się usunąć z łatwością przez zastosowanie niniejszej metody. Zasada jej polega na tem, że oba gazy, które mają być poddane reakcji, t. j. chlor i węglowodory wprowadza się od góry do kolumny wyłożonej ogniotrwałem wypełnieniem, jak np. porcelaną, kwasotrwałą cegłą, tłuczonym kwarcem lub t. p. Wprowadzania gazów odbywa się najczęściej oddzielnie. Jedno ujście wprowadzanego gazu kończy się najlepiej tuż nad górną powierzchnią materjału wypełniającego, albo nawet wchodzi w materjał sam, podczas gdy ujście drugiego wprowadzanego gazu prowadzi do sfery wolnej kolumny pozostawionej celowo ponad materjałem wypełniającym.

Wprowadzone gazy przechodzą przez warstwę poprzednio do odpowiedniej temperatury ogrzanego materjału wypełniającego, przyczem należycie się mieszając i reagując ze sobą wychodzą już jako produkty reakcyjne z dolnej części kolumny. Unika się skutkiem tego zupełnie możliwości eksplozji. Wprowadzanie gazów do kolumny odbywać się może też i od dołu, przyczem oczywista produkty reakcyjne odprowadza się z górnej części kolumny.

[23]) Ignacy Mościcki Lwów. „Metoda chlorowania metanu lub węglowodorów zawierających metan",pat. pol. 79 kl 12 o2 z pierwszeństwem austryjackiem z dnia 15 października 1917 r.

Pierwsze ogrzanie materjału wypełniającego następuje w ten sposób, że początkowo zamiast chloru wprowadza się powietrze, przyczem węglowodory spalają się i rozgrzewają materjał wypełniający do żądanej temperatury.

Gdyby przy utrzymywaniu wysokiej temperatury reakcyjnej materjał wypełniający pokrył się sadzą, to można ją z łatwością w ten sposób usunąć, że podobnie jak przy puszczaniu w ruch kolumny wstrzymuje się od czasu do czasu dopływ chloru, a w jego miejsce obok węglowodorów wprowadza się powietrze, skutkiem czego sadza wkrótce w zupełności się spali.

Utrzymanie odpowiedniej do chlorowania temperatury następuje samoczynnie skutkiem reakcji, przyczem doprowadzanie energji cieplnej potrzebnej do reakcji z zewnątrz jest zbędne. Przeciwnie, ciepło reakcyjne jest tak duże, że raczej wskazane jest rozcieńczanie gazem obojętnym, działającym jako balast, najlepiej azotem, aby utrzymać odpowiednią temperaturę. Ten obojętny obciążnik można wprowadzać do kolumny albo po poprzedniem zmieszaniu z węglowodorami albo z chlorem lub też nawet oddzielnie. Jest rzeczą korzystną, temperaturę reakcji tak utrzymywać, aby wydzielenie sadzy nie mogło następować, ponieważ im wyższa jest temperatura reakcji, tem mniej potrzeba do reakcji obojętnego gazu balastowego, a kolumna działa w tym wypadku o wiele sprawniej z powodu większej szybkości reakcji.

Zastrzeżenia patentowe. 1. Metoda chlorowania metanu lub węglowodorów zawierających metan, tem znamienna, że do kolumny z wyłożeniem ogniotrwałem, częściowo napełnionej drobnoziarnistem wypełnieniem, wprowadza się gazy przeznaczone do reakcji, każdy w ten sposób, że mieszanie gazów następuje dopiero stopniowo we wnętrzu warstwy wypełnienia, przyczem potrzebną do reakcji temperaturę wypełnienia uzyskuje się własnem ciepłem reakcji.

2. Metoda podług zastrzeżenia 1, tem znamienna, że do kolumny wprowadza się zamiast chloru powietrze, przyczem węglowodór spala się, a to w tym celu, aby podnieść odpowiednio temperaturę wypełnienia.

3. Metoda wedle zastrzeżenia 1, tem znamienna, że do kolumny wprowadza się gaz obojętny jako obciążnik, np. azot, czy to czysty, czy zmieszany z jednym z gazów reakcyjnych, w tym celu, aby temperaturę reakcji o tyle zniżyć, iżby wydzielanie sadzy nastąpić nie mogło".

Gdy dochodzą wiadomości o dużych hałdach wosku ziemnego w Borysławiu, które wobec wyczerpywania się bogatszych złóż tego cennego surowca możnaby jeszcze racjonalnie wyzyskać, przerzuca się profesor Mościcki w teren bardzo już opracowanej dziedziny ekstrakcji i szybko zestawia swe oryginalne myśli w ogólny patent[24]) o możliwości szerokiego zastosowania technicznego w różnych gałęziach przemysłu chemicznego, dotyczący przeciwprądu w zetknięciu sproszkowanego ciała stałego z cieczą jako środkiem ekstrahującym.

Ciekawe elementy myślowe, jak naprzemian stosowane komory ze sferami względnego spokoju i sferami silnego mieszania w jednem zamkniętem naczyniu, jak proste rozwiązanie problemu ułatwiania gatunkowo ciężkim roztworom unosić się ku górze przez nierównomierne ogrzewanie ekstraktora wynikają z przytoczonego poniżej opisu patentowego:

„Przy wielu procesach ekstrakcyjnych, a więc np. ekstrakcji wosku ziemnego ze sproszkowanego złoża, oleju z nasion, żywicy z trocin drzewnych i t. p. materjałów, jako też przy pewnych reakcjach chemicznych, polegających na działaniu roztworów na ciała stałe, jak np. przy wyciąganiu cynku z galmanów zapomocą wodnych roztworów amonjaku, zachodzi potrzeba prowadzenia procesu ekstrakcyjnego czy wogóle danej reakcji chemicznej w sposób ciągły z zastosowaniem zasady przeciwprądu.

Niniejszy wynalazek umożliwia uskutecznienie przeciwprądu cieczy z sproszkowanym stałym materjałem, i pozwala prowadzić proces ekstrakcji znacznie mniejszym kosztem, niż przy zwyczajnych ekstraktorach, zużywających wielkie ilości energji cieplnej, a przytem zapomocą znacznie mniejszych ilości cieczy służącej do reakcji, czy ekstrakcji, aniżeli to ma miejsce przy znanych metodach i aparatach.

Nowa metoda polega na zastosowaniu pionowej kolumny reakcyjnej, podzielonej na szereg komór, ponad sobą leżących. W komorach tych odbywa się naprzemian w jednych mieszanie cieczy z materjałem stałym, a w drugich spokojne osadzanie tego materjału, przy równoczesnem powolnem podnoszeniu cieczy do góry. Jeżeli przez ten szereg komór przepuszcza się od dołu ku górze ciecz, a w przeciwnym kierunku doprowadza się świeży materjał, to ma się zachowany doskonały przeciwprąd obu czynników. Świeży materjał styka się bowiem najpierw z najbardziej nasyconym roztworem i miesza się z nim w pierwszej komorze. Następnie własnym ciężarem opada do drugiej komory, w której panuje względny spokój i tu odbywa się jego powolna sedymentacja, poczem dostaje się do trzeciej komory, gdzie znowu następuje mieszanie z cieczą mniej nasyconą. Z kolei wcho-

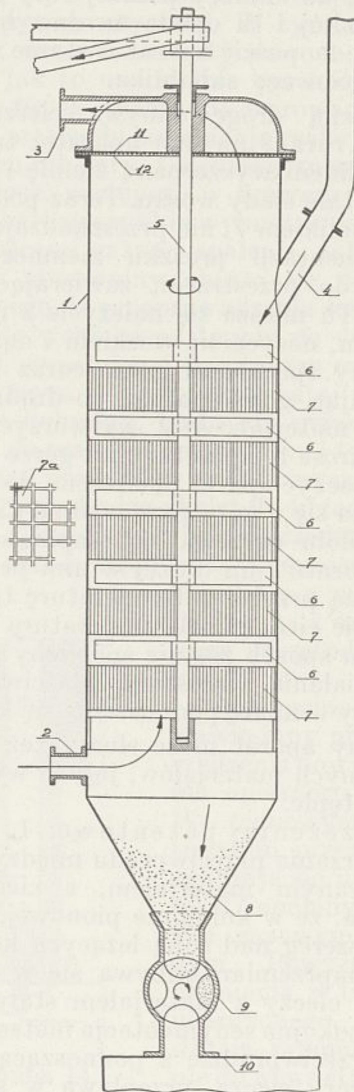
[24]) Ignacy Mościcki. Lwów. „Metoda i aparat do wytwarzania przeciwprądu między stałym sproszkowanym materjałem a cieczą", pat. pol. 1175 zgł. 6.4.1922. kl 23. b.

dzi materjał do czwartej komory, dla ponownego procesu powolnej sedymentacji i dostaje się znów do komory, w której odbywa się mieszanie materjału stałego z cieczą tu jeszcze mniej nasyconą i t. d. Nakoniec po przejściu dalszych komór dostaje się prawie zupełnie już wyczerpany materjał do ostatniej komory, gdzie miesza się ze świeżą cieczą i oddaje jej resztki wartościowego składnika. Z drugiej strony w przeciwnym kierunku porusza się ciecz i przechodzi od dołu ku górze przez te same komory, nasycając się coraz bardziej składnikami danego materjału, spotykając w swej drodze coraz bogatszy materjał.

W większości wypadków ciecz wznosząc się ku górze i nasycając się stopniowo wyciąganą substancją zwiększa tem samem swój ciężar właściwy. Ten fakt utrudnia wówczas należyte przeprowadzanie przeciwprądu, gdyż w komorach, w których odbywa się sedymentacja, byłaby tendencja do opadania cięższego gatunkowo roztworu wdół, zamiast wnoszenia się ku górze, jak tego wymaga zasada przeciwprądu. Aby temu wzrostowi ciężaru gatunkowemu cieczy, w miarę jej podnoszenia się ku górze, przeciwdziałać, wytwarza się w kolumnie reakcyjnej spadek temperatury ku dołowi, a to przez stopniowe ogrzewanie kolumny z zewnątrz lub wewnątrz. Dzięki temu ciecz przechodzi do wyższych komór coraz bardziej ogrzana, a przez to jej ciężar właściwy zmniejsza się. Tem samem kompensuje się wzrost ciężaru gatunkowego wywołany przez stopniowe nasycanie się cieczy i zasada przeciwprądu może być ściśle zachowana.

Dla lepszego wyjaśnienia metody może służyć przykład wykonania aparatu do ekstrakcji wosku ziemnego ze złoża według załączonej ryciny 12.

Aparat składa się z pionowej kolumny *1*. Świeża ciecz np. benzyna wchodzi do aparatu u dołu otworem *2*, a nasycony roztwór odpływa górą przez *3*. Materjał stały w stanie sproszkowanym np. ziemię odpadkową z kopalń wosku ziemnego, wsypuje się u góry rurą *4*, dość wysoką, tak, by uniemożliwić przedostawanie się par cieczy nazewnątrz przez wypełniający tę rurę materjał stały. Przez środek aparatu przechodzi oś pionowa *5*, opatrzona w równych odstępach szeregiem poziomych mieszadeł *6*. Pomiędzy mieszadłami są ustawione nieruchome warstwy *7*, zbudowane np. z pionowych w kratkę ustawionych płyt, uwidocznionych w przekroju na szczególe *7a*. Płyty te tworzą szereg wąskich pionowych kanalików. Kolumna kończy się u dołu stożkowatą przestrzenią *8*, w której zbiera się przerobiony materjał, w formie gęstej masy napojonej cieczą. Masę tę odbiera się również w sposób ciągły zapomocą urządzenia *9*, składającego się z poziomego walca opatrzonego kilkoma większemi wgłębieniami, a poruszającego się w szczelnej osłonie. Masa, wypełniając wgłębienie walca, wydostaje się przez obrót walca z aparatu i wpada do umieszczonego u dołu zbiornika *10*, gdzie odbywa się odpędzanie cieczy ze zużytej masy np. zapomocą pary wodnej, w sposób już znany. Aparat posiada wreszcie w górnej swej części dno sitowe *11*, osłonięte od dołu warstwą materjału filtrującego *12*. Urządzenie to



Rycina 12.

ma na celu oddzielić porwane ewentualnie prądem cieczy lżejsze cząstki materjału stałego od samej cieczy tak, by płyn odpływający przez *3* był zupełnie klarowny. Działanie powyższego aparatu przedstawia się następująco: sproszkowana ziemia dostaje się do wnętrza aparatu i styka się z dość już stężonym roztworem wosku w benzynie. Skutkiem działania skrzydeł *6* miesza się ona z cieczą, poczem własnym ciężarem opada do komory, wypełnionej kratami *7*. W kanalikach tej warstwy panuje bardzo powolny

ruch cieczy ku górze, nie ma jednak już wirów, jakie tworzą się w przestrzeniach opatrzonych mieszadłami. Tu może więc odbywać się powolna sedymentacja proszku, który wreszcie dostaje się do niższej komory z drugiem mieszadłem. W tej przestrzeni znowu zachodzi mieszanie się z roztworem już mniej nasyconym. Tak powtarza się ten proces kilkakrotnie, aż nakoniec materjał stały dostaje się do komory poniżej rury *2*, gdzie panuje spokój i tu opada na dno, by przez urządzenie *9* opuścić aparat w stanie wolnym od wartościowego składnika.

Przeciwną drogę odbywa ciecz, która wszedłszy rurą *2* na dno aparatu, trafia na prawie całkiem wyczerpaną ziemię i zabiera z niej ostatnie ślady wosku. Teraz podnosi się wolno kanalikiem *7*, nie przeszkadzając zbytnio sedymentacji proszku ziemnego i dostaje się do przestrzeni, zawierającej mieszadło *6*. Tu miesza się należycie z materjałem stałym, nasyca się woskiem i dąży dalej w podobny sposób ku górze coraz bardziej się nasycając, gdyż spotyka po drodze coraz bogatszy materjał. Aby wytworzyć w kolumnie wzrost temperatury ku górze wystarczy np. otoczyć aparat płaszczem, do którego wprowadza się u góry parę wodną. Ciecz płynąca od dołu ogrzewa się stopniowo przez ściany aparatu i im dłużej w nim przebywa, tem wyższą przybiera temperaturę tak, że u góry będzie ciecz miała temperaturę najwyższą. W ten sposób zostaje spełniony postulat przeciwdziałania wzrostowi właściwego ciężaru cieczy w miarę podnoszenia się ku górze.

Opisany aparat może służyć też do ekstrakcji innych materjałów, jak to wymieniono na wstępie.

Zastrzeżenia patentowe: 1. Metoda do wytwarzania przeciwprądu między stałym sproszkowanym materjałem, a cieczą tem znamienna, że w kolumnie pionowej, podzielonej na szereg nad sobą leżących komór, w których naprzemian odbywa się w jednych mieszanie cieczy z materjałem stałym, a w drugich spokojna sedymentacja materjału stałego w przeciwprądzie z podnoszącą się powoli do góry cieczą, przepływa w kierunku od dołu do góry ciecz, a od góry ku dołowi opada własnym ciężarem materjał stały.

2. Metoda według zastrzeżenia 1, tem znamienna, że celem przeciwdziałania wzrostowi ciężaru właściwego cieczy w miarę jej podnoszenia się ku górze, wytwarza się w kolumnie spadek temperatury ku dołowi przez stopniowe ogrzewanie kolumny zewnętrznie lub wewnętrznie.

3. Aparat do wykonywania metody według zastrz. 1 i 2 tem znamienny, że w kolumnie pionowej umieszcza się szereg poziomych warstw, złożonych z pionowych kanalików, zaś pomiędzy temi warstwami pozostawia się przestrzenie niewypełnione, opatrzone celowo mieszadłami, a to w tym celu, by w pionowych kanalikach uzyskać spokojną sedymentację materjału stałego w przeciwprądzie z podnoszącą się powoli do góry cieczą, a w przestrzeniach niewypełnionych wywołać mieszanie cieczy z materjałem stałym.

Dotknąwszy w swych pracach z dziedziny technologji naftowej całego szeregu ważnych fizykochemicznych tematów, uzupełnia je profesor Mościcki pomysłami z zakresu obszernego problemu pirogenacji.

Chociaż zagadnienie to posiada zastosowanie ogólniejsze, to jednak pomyślane ono było i opracowane eksperymentalnie w odniesieniu do produktów naftowych.

Do rozwiązania problemu pirogenacji podchodzi ze swoją swoistą śmiałą prostotą myśli. Odrzuca dotychczasowe ogrzewanie zewnętrzne gazami spalinowemi, a każe parom mającym ulec pirogenetycznemu rozkładowi zetknąć się z przesadnie gorącemi gazami spalenia bezpośrednio w kolumnie termicznie izolowanej. Nie chcąc narazić substratu na zbyt brutalne działanie przegrzanych gazów wprowadza go wąskiemi dyszami, stycznie do kolumny, co powoduje tak gwałtowne zmieszanie się tegoż substratu z gazami spalinowemi, że temperatura obniża się do żądanej wysokości. Przy takiem podejściu do rozwiązania problemu pirogenacji zapewnione jest maksymum ekonomji i zupełne opanowanie procesu. Zmieniając stosunek paliwa do powietrza w palniku zasilającym można rozporządzać gazami spalenia dowolnie, czyto utleniającemi czy redukującemi lub całkowicie obojętnemi, nie wykluczając możliwości użycia innych reaktywów na jakie pozwala sama reakcja.

Obszerne studjum nad pirogenetycznym rozkładem nafty w beztlenowych gazach spalenia przeprowadzone było w laboratorjum profesora Mościckiego w r. 1922 przez jednego z nas[25]) i wykazało w zupełności słuszność założeń teoretycznych.

Szczegóły metody, która w wielu razach oddać może usługi w technologji chemicznej wystąpią jaśniej z przytoczonego poniżej opisu patentowego[26]).

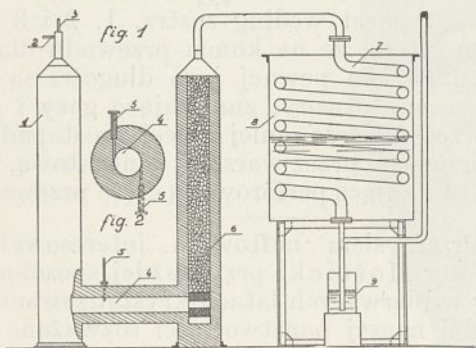
„Jest rzeczą znaną, że dla reakcyj pirogenetycznych przeprowadza się substancje reakcyjne w postaci gazu lub par obok dużych ogrzanych powierzchni, zawierających ewentualnie substancje kontaktowe. Dotychczas stosowane sposoby przeprowadzania takich reakcyj opierały się na prowadzeniu par substancyj przez naczynia zzewnątrz ogrzewane, jak np. retorty i t. p. urządzenia.

---

[25]) Dr. W. Leśniański: Rozkład nafty w atmosferze beztlenowych gazów spalenia. Przemysł Chem. 7, 1, 29 (1923).

[26]) „Metan" S-ka z o. o. Lwów. „Sposób i aparat do przeprowadzania reakcyj pirogenetycznych", pat. pol. 1935 kl. 12 g₁. Zgłoszono 31 stycznia 1922 r.

Istota niniejszego wynalazku polega na tem, że substancje mające ulec reakcji, wprowadza się w bezpośrednie zetknięcie z gorącemi gazami spalenia w ten sposób, by zmieszanie ich z gazami następowało momentalnie, celem uniknięcia szkodliwego działania zbyt wysokich temperatur i w takiej ilości, by momentalnie obniżyć temperaturę mieszaniny do pożądanego stopnia, poczem tę mieszaninę prowadzi się przez przestrzeń, wypełnioną materjałem kontaktowym o dużej powierzchni, utrzymywanej zapomocą ciepła samej mieszaniny, ewentualnie ciepła reakcji, w temperaturze potrzebnej.



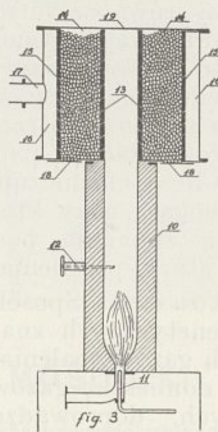
Rycina 13.

Dzięki temu, że ogrzewanie substancyj reakcyjnych odbywa się tu przez zmieszanie z gorącemi gazami spalenia, oddawanie ciepła przebiega w ten sposób ekonomiczny, bez strat, jakie towarzyszą ogrzewaniu zewnętrznemu przez ściany naczyń reakcyjnych, tak że zużycie materjału opałowego jest znacznie mniejsze, niż przy znanych metodach. Sposób ten umożliwia równocześnie łatwe regulowanie temperatury i utrzymywanie jej na jednakowej wysokości we wszystkich punktach, a tem samem pozwala uniknąć szkodliwego niejednokrotnie miejscowego przegrzania substancyj reakcyjnych ponad temperaturę dla danej reakcji korzystną.

By uzyskać owo konieczne momentalne zmieszanie substancji reakcyjnej z gorącymi gazami spalenia bez obawy narażenia jej na szkodliwe przegrzanie ponad dozwoloną temperaturę, wprowadza się ją w postaci gazu, pary lub rozpylonego płynu do przewodu prowadzącego gorące gazy spalenia tak, by strumień substancji wchodził stycznie do wewnętrznego obwodu przewodu gazowego i to z taką szybkością, aby wywołał w tem miejscu wir, który powoduje momentalnie zmieszanie substancji z gazami spalenia.

Dla bliższego objaśnienia sposobu służą dwa poniższe przykłady urządzeń, nadających się do jego wykonywania, przedstawionych schematycznie na dwu załączonych rycinach 13 i 14.

Aparat, przedstawiony na fig. 1 (rycina 13), składa się z pionowej kolumny *1*, w górnej części której znajduje się palnik, zasilany przez *2* materjałem opałowym, a przez rurę *3* powietrzem. W kolumnie tej oprócz palnika może znajdować się w razie potrzeby, warstwa wypełnienia o dużych powierzchniach, celem doprowadzenia reakcji spalenia do końca i uzyskania zupełnie beztlenowych gazów spalenia. Gazy spalenia wchodzą do kanału *4* i tu mieszają się z substancjami, mającemi ulec reakcji pyrogenetycznej. W tym celu przez dysze *5*, umieszczone stycznie na obwodzie kanału, jak to uwidocznia przekrój wyobrażony na fig. 2, (rycina 13) wprowadza się do wnętrza przewodu substancję reakcyjną w postaci gazu lub pary. Dzięki stycznemu umieszczeniu dysz, następuje w tem miejscu gwałtowne i bardzo szybkie wymieszanie substancji z gorącemi gazami spalenia, tak, że temperatura mieszaniny obniża się do stopnia potrzebnego do przeprowadzenia reakcji. Mieszanina ta wchodzi następnie do drugiej kolumny *6*, wypełnionej stosownym materjałem kontaktowym. Przepływając tutaj przez wypełnienie kolumny, pozostaje przez czas potrzebny do reakcji na wymaganej temperaturze, a pary produktów reakcji wraz z gazami spalenia przechodzą zkolei do urządzeń chłodzących i kondensacyjnych przedstawionych schematycznie wężownicą *7*, pomieszczoną w zbiorniku z wodą chłodzącą *8*, z odbieralnikiem na produkty ciekłe *9*.



Rycina 14.

Fig. 3 (rycina 14) przedstawia inny przykład urządzenia do wykonywania opisanego sposobu. W pionowym, ogniotrwałym przewodzie *10* znajduje się u dołu palnik *11* opalany materjałem gazowym lub płynnym. Powyżej końca płomienia w ten sposób utworzonego, wprowadza się, zapomocą stycznie do wewnętrznego obwodu przewodu umieszczonej dyszy *12*, substancję reakcyjną w formie gazu, pary albo też w postaci rozpylonego np. parę wodną, płynu. Tu następuje gwałtowne zmieszanie substancji z gazami spalenia, przy równoczesnem odparowaniu rozpylonego płynu, a zarazem obniżeniu temperatury do pożądanego dla reakcji stopnia. W górnej końcowej części przewodu dla gazów i par, na pewnej jego długości są gęsto rozmieszczone otwory *13*, które zmuszają pary i gazy do przechodzenia mniej więcej prostopadle do osi przewodu, a więc w tym przypadku poziomo, przez warstwę kontaktową *14*, dookoła

otaczającą perforowaną część przewodu. Warstwa ta jest utrzymywana przez współosiowo umieszczone również perforowane ścianki *15*, przez które gazy i pary wydostają się po reakcji do przestrzeni zbiorczej *16*, skąd odpływają rurą *17* do urządzeń chłodzących i kondensacyjnych.

Taka postać przestrzeni kontaktowej pozwala na łatwe wytworzenie dużego przekroju dla przepływu gazów i par, a więc na powolny ich przepływ ponad powierzchniami kontaktowemi, przyczem spadek ciśnienia na warstwie masy kontaktowej może być tu minimalny. Wysokością zaś pierścienia otaczającego przewód dla gazów, a zawierającego masę kontaktową można dowolnie regulować czas pozostawania gazów i par w zetknięciu z powierzchniami kontaktowemi. To urządzenie ułatwia w razie potrzeby szybką wymianę masy kontaktowej przez usunięcie dna *18* i wyrzucenie zużytej masy, poczem przez pokrywę *19* można wprowadzić w jej miejsce świeżą masę.

W obu tych urządzeniach jest możliwem prowadzenie reakcji w dowolnej atmosferze gazowej. Można więc używać beztlenowych gazów spalenia, pracując teoretyczną ilością powietrza, do czego zwłaszcza nadaje się urządzenie, przedstawione na fig. 1. Możliwem jest też stosowanie utleniającej atmosfery, o ile palnik będzie zasilany nadmiarem powietrza. W tych warunkach przebiegają reakcje pirogenetyczne przy równoczesnem utlenianiu. Również można pracować w atmosferze redukcyjnej o ile ilość doprowadzanego do spalenia powietrza będzie mniejszą od teoretycznie do całkowitego spalenia potrzebnej. Nakoniec można doprowadzać do palnika, jako domieszkę, także inne, chemicznie na substancję oddziaływać mogące, gazy, które nie ulegają szkodliwym zmianom pod wpływem wysokiej temperatury płomienia.

Zastrzeżenia patentowe. 1. Sposób prowadzenia reakcyj pirogenetycznych znamienny tem, że do gorących gazów spalenia, zawierających ewentualnie domieszkę gazów chemicznie oddziaływających, doprowadza się takie ilości mającej ulec reakcji substancji w postaci gazów, par lub rozpylonych płynów i w taki sposób, żeby zmieszanie jej z gazami spalenia nastąpiło momentalnie, obniżając momentalnie temperaturę mieszaniny do pożądanego stopnia, przyczem prowadzi tę mieszaninę przez przestrzeń wypełnioną materjałem kontaktowym utrzymywanym ciepłem przeprowadzanej mieszaniny i ewentualnie ciepłem samej reakcji w temperaturze potrzebnej dla reakcji.

2. Sposób według zastrzeżenia 1, znamienny tem, że do przewodu prowadzącego gorące gazy spalenia, wprowadza się stycznie do wewnętrznego obwodu tego przewodu substancję reakcyjną w postaci gazu, pary lub rozpylonego płynu z tak dużą szybkością aby wywołać wir, powodujący momentalne zmieszanie tej substancji z gazami spalenia.

3. Aparat według zastrzeżenia 1 i 2 składający się z ogniotrwałego przewodu dla gazów i par, znamienny tem, że na jednym końcu przewodu znajduje się palnik, opalany materjałem gazowym lub płynnym, poza końcem płomienia znajdują się stycznie do wewnętrznego obwodu przewodu rozmieszczone dysze, przyczem przewód zaś jest połączony z przestrzenią wypełnioną substancją kontaktową, z której odprowadza się gazy i pary poreakcyjne do dalszej przeróbki.

4. Aparat według zastrz. 1, 2 i 3 znamienny tem, że na końcu przewodu dla gazów i par na pewnej jego długości są rozmieszczone otwory, zmuszające gazy i pary do przechodzenia mniej więcej prostopadle do osi przewodu przez warstwę kontaktową, dookoła otaczającą perforowaną część przewodu".

Przemysłem naftowym interesował się profesor Mościcki przy każdej sposobności. Gdy w pierwszych latach krystalizowania się młodej naszej państwowości rozważano możliwości zaspokajania potrzeb kształcenia młodzieży górniczej z okazji tworzenia się krakowskiej Akademji Górniczej, nie brakło głosu Profesora Mościckiego. W głębokiem zrozumieniu znaczenia przemysłu naftowego dla naszego Państwa przemawia[27]) za powołaniem wydziału górniczo-naftowego.

Celem naszego artykułu sprawozdawczego było systematyczne zestawienie licznych i rozproszonych zgłoszeń patentowych i artykułów profesora Mościckiego, dotyczących bezpośrednio lub pośrednio przemysłu naftowego. Widać z nich, jak zasadnicze a przytem różnorodne zajmowały Go tematy.

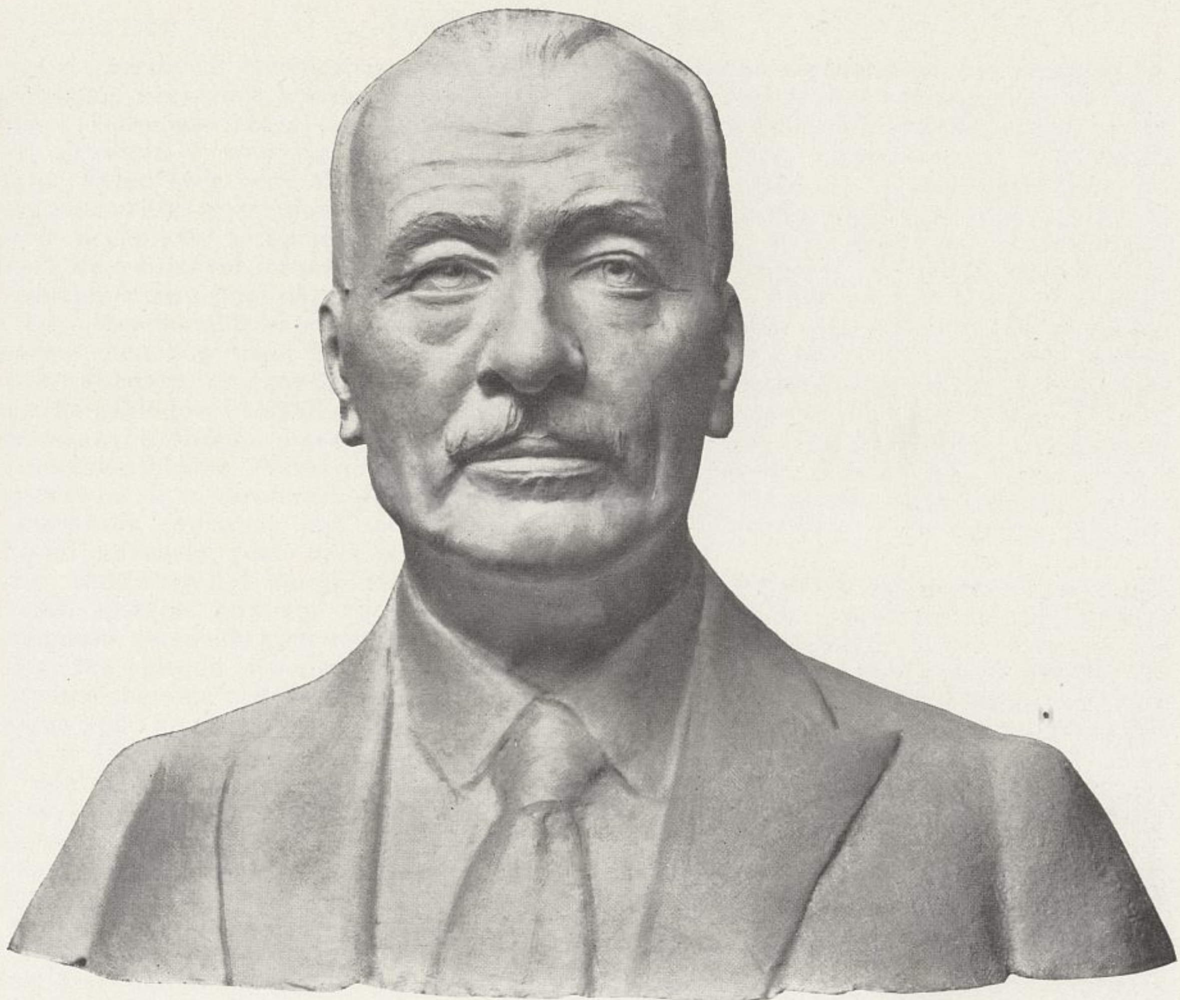
Nawskroś oryginalne i głębokie myśli technologiczne pozostawione w zebranej powyżej literaturze patentowej pozostaną na długo cennym zbiorem, z którego korzystać będzie niejeden technolog.

Tak to nazwisko profesora Mościckiego przechodzi trwale do historji również w dziedzinie technologji przemysłu naftowego.

SUMMARY.

The authors give a systematic description of the work and patents of Professor Ignacy Mościcki in the domain of petroleum technology. The following four sections are distinguished in this review: 1) work on the problem of separating natural petroleum emulsions, 2) work on conservative distillation, 3) work on the preparation of gasoline from natural gases by absorption methods, 4) other work, such as on the chlorination of methane, the extraction of wax, the pyrogenetic decomposition of petroleum hydrocarbons, etc.

[27]) Prof. I Mościcki i Prof. K. Kling. „Stan i potrzeby naszego przemysłu górniczo-naftowego". Przemysł Chem. 5, 57 (1921).



IGNACY MOŚCICKI

Popiersie wykonane przez profesora Stanisława Romana Lewandowskiego, ustawione przed głównem wejściem do pawilonu technologji chemicznej wybudowanego przez Towarzystwo Studjum Technologiczne.

Buste du Président I. MOŚCICKI

Sculpture de St. R. Lewandowski, placée devant le nouveau bâtiment de Technologie Chimique à l'École Polytechnique de Varsovie.

Nowy gmach Technologji Chemicznej budowany przez Tow. „Studjum Technologiczne“ dla Politechniki Warszawskiej

Nouveau bâtiment des Instituts de Technologie Chimique, construit par la Société „Studjum Technologiczne“ pour l'École Polytechnique de Varsovie

Prof. Dr. Wacław IWANOWSKI i Inż. Paweł WOJCIESZAK

Nadeszło 1 października 1934

Rozwój przemysłu chemicznego jest nie do pomyślenia bez armji wyszkolonych pracowników. Dzisiejsze czasy zmuszają przemysł do zrywania z tradycją gospodarstwa majstrów. Tylko świadomy fachowiec, inteligentny pracownik, orjentujący się doskonale w splocie czynników technicznych i ekonomicznych, decydujących o rozwoju przemysłu może popchnąć ten ostani naprzód.

To też potencjonalne zapotrzebowanie na inżynierów chemików musi być liczone nietylko dla zakładów, mogących powstać, lecz również dla zakładów i całych gałęzi przemysłu, kierowanych obecnie przez jednostki fachowo niedokształcone. Polski przemysł chemiczny rozwija się w warunkach pierwotnych, gdzie kierownik zmuszony jest zaczynać od kształcenia personelu, gdzie brak pomocy instytutów badawczych i stacji doświadczalnych musi zastąpić poważne wykształcenie technologiczne personelu kierowniczego.

Z tego też powodu zawodowe wykształcenie inżyniera chemika w Politechnice różni się zasadniczo od zawodowego wykształcenia chemika w Uniwersytecie.

W ostatnich latach praktyka wykazała, iż dla wykształcenia inżyniera chemika nie wystarczają zwykłe szablonowe laboratorja chemiczne; powstają więc laboratorja technologiczne, mikro-fabryki, gdzie student pracuje w warunkach fabrycznych, lecz przy ułatwionych możliwościach zmiany tych warunków, oraz ułatwionej kontroli i ścisłości wykonania. Zaznajamia się on z aparaturą, prowadzeniem procesów, i w ten sposób pozwala się mu wyzyskać w praktyce cały jego zapas wiedzy. Tego rodzaju postawienie sprawy doprowadza do ostatecznego zerwania z systemem zostawiania ruchu w rękach majstrów i spychania inżynierów na drugi plan.

Dotychczasowe Zakłady Chemji Politechniki Warszawskiej są zupełnie nieprzystosowane do kształcenia inżynierów według powyższych wymagań. Zbudowane swojego czasu przez rosjan według myśli prof. Wagnera, czystego organika, zostały przystosowane do potrzeb laboratorjów z chemji czystej, a specjalnie chemji organicznej, w jej kierunkach rozwojowych przed laty 30. Sprawa wykształcenia technicznego była odsunięta na drugi plan, co przejawiło się w obsadzeniu katedr technologji chemicznej w Politechnice rosyjskiej przez profesorów, nie posiadających wykształcenia technicznego ani praktyki fabrycznej. Gmach był obliczony na 250 studentów, a w Polsce niepodległej mieści on 600 słuchaczy. Przy organizowaniu Politechniki Polskiej musiał on przedewszystkiem zaspokoić potrzeby zakładów, które powstały pierwsze, a więc zakładów, poświęconych chemji teoretycznej. To też po zaspokojeniu ich kosztem 3 500 m^2 powierzchni podłogi, na 5 zakładów technologicznych pozostało 1 200 m^2. Te 1 200 m^2 są podzielone między zakłady: Wielkiego Przemysłu Nieorganicznego wraz z ceramiką i metalurgją, Technologji Ogólnej Nieorganicznej, Technologji Węglowodanów, Technologji Farbiarstwa i Wielkiego Przemysłu Syntetycznego, Technologji Fermentacji i Produktów Spożywczych.

Cały szereg gałęzi przemysłu chemicznego, jak metalurgja, garbarstwo, technologja tłuszczów, technolgja paliwa i wody etc. nawet nominalnie nie istnieją dla braku miejsca. Z tego wszystkiego wynikła konieczność stworzenia nowych pomieszczeń dla Zakładów Technologji Chemicznej Politechniki Warszawskiej, przez wybudowanie nowego gmachu, specjalnie przystosowanego do potrzeb katedr technologicznych.

Rada Wydziału Chemji, doceniając znaczenie budowy gmachu dla Technologji chemicznej opracowała i w tej sprawie w roku 1924 złożyła w Ministerstwie Wyznań Religijnych i Oświecenia Publicznego memorjał, na skutek którego do budżetu Ministerstwa W. R. i O. P. na rok 1925 wliczona została suma 300 000 złotych na rozbudowę gmachu Mechaniki, Chemji i Technologji Chemicznej. W tym też czasie Wydział Chemji opracował plan budowy Technologji Chemicznej obejmujący 13 500 m^2 powierzchni podłogi, kosztem 3 893 000 zł. Jednak wskutek załamania się złotego i zwrotu do bezwzględnej polityki oszczędnościowej, projekt nie został zrealizowany, a suma 300 000 zł. nie została uruchomiona. Wobec powyższego Wydział Chemji powierzył specjalnie utworzonej Komisji Technologicznej opracowanie projektu budowy gmachów technologicznych przystosowanego do realnych możliwości finansowych Państwa i potrzeb Politechniki.

Komisja Technologiczna weszła w kontakt z biurem architektonicznem F. Lilpop i K. Jankowski, która to firma prowadziła

budowę gmachu aerodynamicznego LOPP'u i zaczęła opracowywać szkice ogólnego rozplanowania poszczególnych zakładów. W pracach Komisji brali udział pp. prof. prof. ś. p. J. J. Boguski, Cz. Grabowski, W. Iwanowski, K. Smoleński, J. Turski i J. Zawadzki. Stałym sekretarzem Komisji był prof. W. Iwanowski.

Ponieważ chodziło tu o rzecz zgoła nie szablonową, opracowywanie odbywało się drogą stałego kontaktu pomiędzy Komisją Technologiczną, a architektami. Jednym z pierwszych odruchów Komisji było dążenie do wysłania specjalnej delegacji za granicę dla zapoznania się ze szczegółami powstałych w czasie wojny światowej i najbliższych lat powojennych licznych Instytutów i Laboratorjów Badawczych Starego i Nowego Świata.

Wobec braku środków, wyjazd specjalnej delegacji nie został urzeczywistniony, wykorzystano więc tylko materjały, łaskawie dostarczone ze Stanów Zjednoczonych A. P. przez profesorów J. Mikułowskiego-Pomorskiego i W. Świętosławskiego, oraz z Niemiec, Danji i Holandji przez prof. W. Iwanowskiego.

Ostateczny projekt szkicowy stanowiący minimum wymagań Politechniki, przedłożony Panu Prezydentowi Rzeczypospolitej, panu V-Premjerowi K. Bartlowi i panu Ministrowi E. Kwiatkowskiemu, opierał się na następujących zasadach:

1. W gmachu będą się mieściły trzy samodzielne Zakłady rozmieszczone każdy w trzech kondygnacjach, wszystkie nieprzechodnie, a więc mające bezpośrednie wejście.

2. Pokrycie dachowe umożliwiające urządzenie pracowni na otwartem powietrzu, ewentualnie dopuszczające późniejsze rozszerzenie Zakładu przez dobudowanie wyższego piętra.

3. Przyziemie: 3,25 *m* wysokości użytkowej.

4. I piętro: 5 *m* wysokości, II piętro: 4,5 *m*.

5. Przez całą szerokość Zakładów biegną korytarze o szerokości 3 *m* netto.

6. Głębokość pomieszczeń zakładowych: 6,6 *m* netto. Odległość między osiami okien 3,5 *m*.

7. Każdy Zakład posiada halę technologiczną wysokości dwóch dolnych kondygnacyj.

Przeznaczenie poszczególnych pięter budynku jest następujące:

a) Parter przeznaczony jest na pracownie technologiczne, posługujące się ciężką aparaturą techniczną.

b) I piętro — na pracownie chemiczne.

c) II piętro — na pracownie pomiarów fizycznych, fizyko-chemicznych i biochemicznych.

Szkic uwzględnił zasadniczo wszystkie wymagania programu, pomijając oczywiście tylko drobne zmiany, wynikające z potrzeb licznych instalacyj laboratoryjnych.

Sciany zewnętrzne — mur z cegły. Wewnętrzna konstrukcja stropów i słupów je dźwigających — żelbetowa. Słupy są ustawione w odległości od ścian zewnętrznych tak aby dając możność ustawienia stołów laboratoryjnych o długości do 4,00 *m* prostopadle do ścian, dawały dogodne przejścia i możność ustawienia dygestorjów i szaf wzdłuż korytarzy. Elewacja w cegle okładzinowej, koloru jasnego.

Uznając za konieczne dopomożenie Rządowi w sprawie znacznego wydatku na budowę gmachu i chcąc odrazu nawiązać ściślejszy kontakt pomiędzy nowopowstającemi Zakładami i społeczeństwem, a zwłaszcza przemysłem, Wydział Chemji Politechniki Warszawskiej uchwalił zawiązać Komitet Budowy Gmachów Technologicznych. Wysoki protektorat nad wspomnianym Komitetem raczył objąć Pan Prezydent Rzeczypospolitej Profesor Ignacy Mościcki, a panowie V-Premjer K. Bartel i Minister E. Kwiatkowski zgodzili się przyjąć tytuł honorowych członków prezydjum.

Komitet ukonstytuował się w składzie niżej podanym:

1. Protektor — Pan Prezydent Rzeczypospolitej.

2. Prezydjum honorowe: panowie Vice-Premjer K. Bartel i Minister E. Kwiatkowski.

3. Wydział Wykonawczy składający się z:

a) Prezesa Wydziału Wykonawczego, ówczesnego Rektora Politechniki prof. L. Szperla.

b) V-Prezesa pana Dziekana Wydziału Chemicznego prof. J. Zawadzkiego,

c) Skarbnika prof. J. Turskiego.

d) Sekretarza prof. W. Iwanowskiego.

Komitet opracował Statut i wszedł w kontakt z przedstawicielami różnych gałęzi przemysłu. Otrzymał od nich obietnicę poparcia sprawy budowy Gmachów Technologicznych.

W październiku 1927 roku rozszerzono Wydział Wykonawczy Komitetu przez przyjęcie delegatów Wydziału Elektrycznego i utworzono drugą V-Prezesurę w osobie pana Dziekana Wydziału Elektrycznego.

W trakcie prac, statut Komitetu okazał się nie życiowy i wtedy za radą Pana Prezydenta Rzeczypospolitej, który bardzo żywo interesował się postępami prac, postanowiono przekształcić Komitet na Towarzystwo ideowe pod nazwą Towarzystwo „Studjum Technologiczne" w Warszawie. Opracowany statut Towarzystwa został zatwierdzony przez Komisarza Rządu na m. st. Warszawę w dniu 21.VII 1928 roku.

Na zebraniu organizacyjnym Towarzystwa „Studjum Technologiczne" w dniu

28.X 1928 r. został wybrany zarząd w następującym składne. Prezes — ówczesny Rektor Politechniki prof. W. Świętosławski, V-Prezesi — panowie Dr. J. Landau — Prezes Związku Przemysłu Chemicznego i Inż. Z. Okoniewski — Prezes Związku Przedsiębiorstw Elektrotechnicznych, Sekretarz — prof. M. Pożaryski i Skarbnik — prof. J. Turski, oraz delegat Ministerstwa W. R. i O. P. — pan Naczelnik L. Buszkowski.

W skład Komitetu Budowlanego weszli profesorowie: K. Drewnowski, J. Groszkowski W. Iwanowski, J. Zawadzki, oraz jako delegaci Ministerstwa W. R. i O. P. prof. O. Sosnowski i inż. Z. Mączeński.

Komisja Rewizyjna: Jeneralny Dyr. J. Wojnar, Dyr. K. Straszewski, Dyr. A. Grohman, prof. L. Szperl i prof. L. Staniewicz.

W dalszym ciągu istnienia Towarzystwa skład Zarządu został rozszerzony przez mianowanie delegatów Ministerstwa Spraw Wojskowych i Ministerstwa Poczt i Telegrafów, zaś Komitetu Budowlanego przez mianowanie delegata Ministerstwa Przemysłu i Handlu.

Obecnie, to jest na rok 1934, skład Zarządu i Komitetu Budowlanego jest następujący:

Zarząd: Prezes — pan Rektor E. Warchałowski; V-Prezesi — panowie Dr. J. Landau i Inż. Z. Okoniewski; Skarbnik — prof. J. Turski; Sekretarz — prof. M. Pożaryski; Delegaci: Ministerstwa W. R. i O. P. — Dr. Z. Zagórowski, Ministerstwa Spraw Wojskowych — pułk. M. Maciejowski, Ministerstwa Poczt i Telegrafów — Inż. A. Krzyczkowski.

Komitet Budowlany: profesorowie K. Drewnowski, J. Groszkowski, W. Iwanowski, J. Zawadzki. Delegaci: Ministerstwa W. R. i O. P. — prof. O. Sosnowski i Inż. Z. Mączeński, Ministerstwa Przemysłu i Handlu — Inż. L. Nowicki. Komisja Rewizyjna: Inż. M. Kiwerski, Inż. E. Kropiwnicki i Inż. T. Zamoyski. Zastępcy: prof. R. Trechciński i Jeneralny Dyr. J. Wojnar.

Generalnym Sekretarzem Towarzystwa jest Inż. Paweł Wojcieszak.

Zarząd na pierwszym swoim Zebraniu uchwalił prosić Pana Prezydenta Rzeczypospolitej i Pana Ministra Przemysłu i Handlu o zatrzymanie protektoratu i godności honorowych Towarzystwa „Studjum Technologiczne".

Towarzystwo przystępując do pracy nad budową gmachów, rozpisało przedewszystkiem konkurs urbanistyczny, ograniczony, udział w którym brali architekci pp. prof. Cz. Przybylski, prof. T. Tołwiński (który zrzekł się później udziału w konkursie), inż. F. Lilpop i inż. R. Gutt.

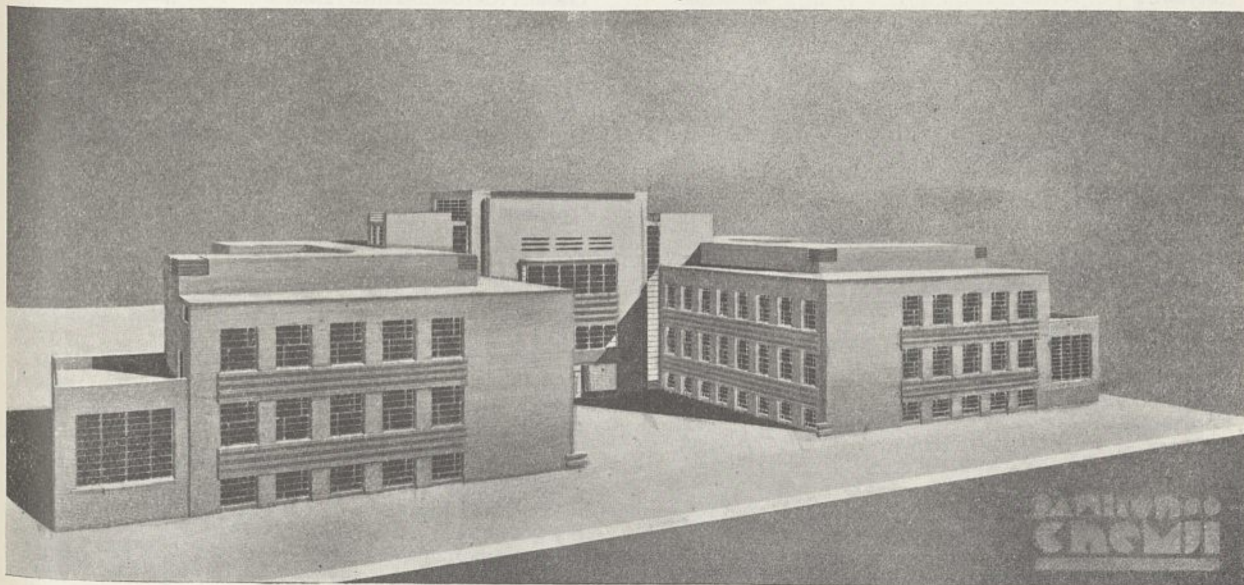
Jako podkład do konkursu został użyty projekt opracowany przez Komitet Budowy Gmachów wraz z biurem architektonicznem „F. Lilpop i K. Jankowski".

Na przewodniczącego Sądu uproszono pana Inż. Z. Słonimskiego, ówczesnego Prezydenta Miasta.

Sąd konkursowy zatrzymał się na projekcie szkicowym prof. Cz. Przybylskiego i Jemu też zostało powierzone opracowanie ostatecznego projektu z uwzględnieniem życzeń i uwag Komitetu Budowy.

W ten sposób powstał zrealizowany obecnie projekt gmachu Technologji Chemicznej (rycina 1).

W projekcie tym pomieszczenia Zakładów Metalurgji, Technologji Chemicznej Nieorganicznej, Technologji Wielkiego Przemysłu



Rycina 1.
Elewacja od strony głównego wejścia — Élévation du côté de l'entrée principale

PAWILON TECHNOLOGJI CHEMICZNEJ PARTER

Rycina 2.
Bâtiment des Instituts de Technologie Chimique. Rez-de-chaussée.

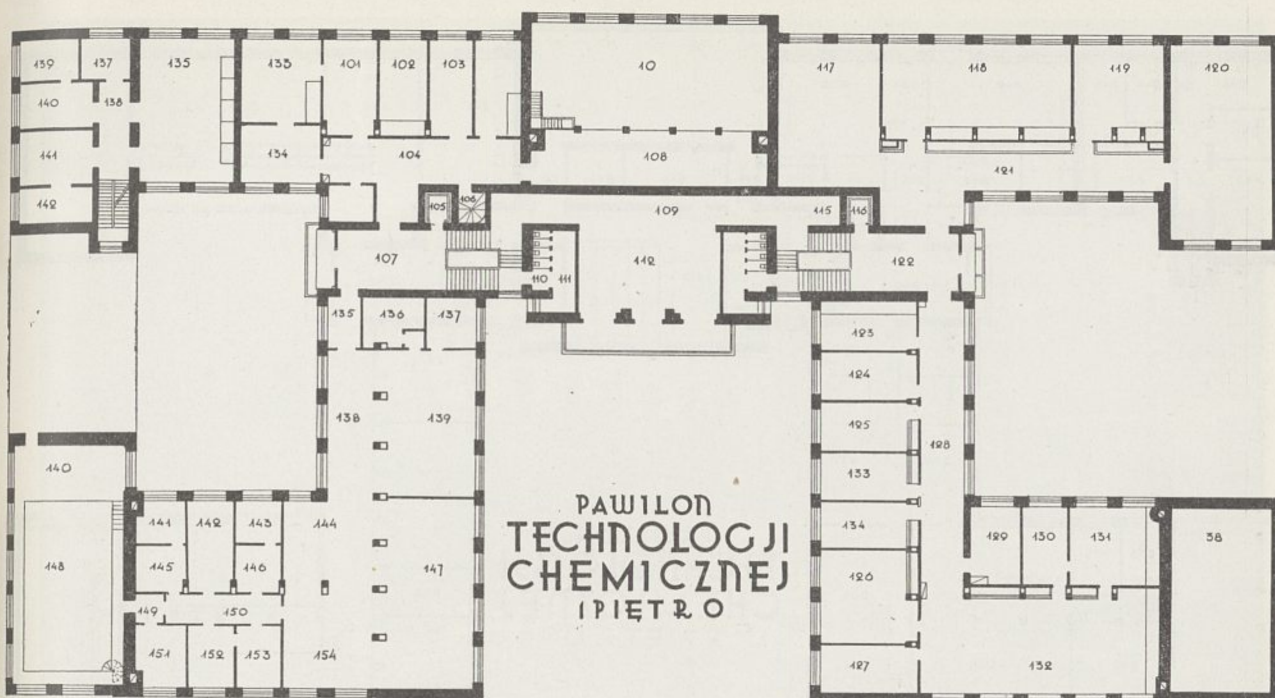
Zakład Metalurgji i Metaloznawstwa

Przeznaczenie	Kondygnacja	Nr. Pokoju
Transformatornia	parter	51
Odlewnia Metalurgiczna	„	52
Laboratorjum Obróbki Termicznej.	„	53
Laboratorjum Wytrzymałościowe	„	54
Warsztat Mechaniczny	„	55
Biuro Warsztatowe	„	56
Laboratorjum Wytrzymałościowe	„	57
Pokój do korozji	„	58
Korytarz	„	59
Mieszkanie woźnego	„	60
Mieszkanie woźnego	„	61
Korytarz	I piętro	135
Ciemnia fotograficzna	„	136
Pokój do wytrawień	„	137
Laboratorjum Metalograficzne	„	138
Laboratorjum Metalograficzne	„	139
Odlewnia	„	140
Kasa	„	141
Biuro	„	142
Sekretarjat	„	143
Laboratorjum Wytrzymałościowe	„	144
Biuro	„	145
Buchalterja	„	146
Buchalterja	„	146
Laboratorjum Wytrzymałościowe	„	147
Odlewnia Metalurgiczna	„	148
Korytarz	„	149
Korytarz	„	150
Biuro	„	151
Biuro	„	152
Biuro	„	153
Laboratorjum Wytrzymałościowe	„	154
Centrala Telefoniczna	II piętro	251
Korytarz	„	252
Ciemnia fotograficzna Zakładu	„	253
Bibljoteka	„	254
Pokój do wytrawień Zakładu	„	255

Przeznaczenie	Kondygnacja	Nr. Pokoju
Biuro Zakładu	„	256
Laboratorjum Wytrzymałościowe	„	257
Sekretarjat	„	258
Biuro	„	259
Korytarz	„	260
Korytarz	„	261
Korytarz	„	262
Laboratorjum Fizyko-Chemiczne	„	263
Laboratorjum Metalograficzne i Metalurgiczne Zakładu	„	264
Gabinet Kierownika Inst. i Zakł.	„	265
Laboratorjum Fizyko-Chemiczne	„	266
Laboratorjum dla prac badawczych	III piętro	324
Laboratorjum dla prac badawczych	„	326

Zakład Technologji Materjałów Wybuchowych

Pracownia Technologiczna	parter	40
Instalacje półfabryczne	„	44
Pokój asystenta	„	45
Pracownia specjalna	„	47
Pracownia kalorymetryczna	„	48
Pracownia ogólna	I piętro	135
Pokój wagowy	„	137
Bibljoteka	„	139
Czytelnia	„	140
Pokój asystenta i poczekalnia	„	141
Gabinet kierownika	„	142
Pokój analityczny	II piętro	243
Pokój wagowy	„	144
Pokój fizyko-chemiczny	„	246
Pokój asystenta	„	248
Pokój termostatów	„	249
Pracownia specjalna	„	250
Magazyn	III piętro	320
Ciemnia	„	318
Pokój optyczny	„	319



Rycina 3.
Bâtiment des Instituts de Technologie Chimique. I étage.

Zakład Technologji Chemicznej Nieorganicznej

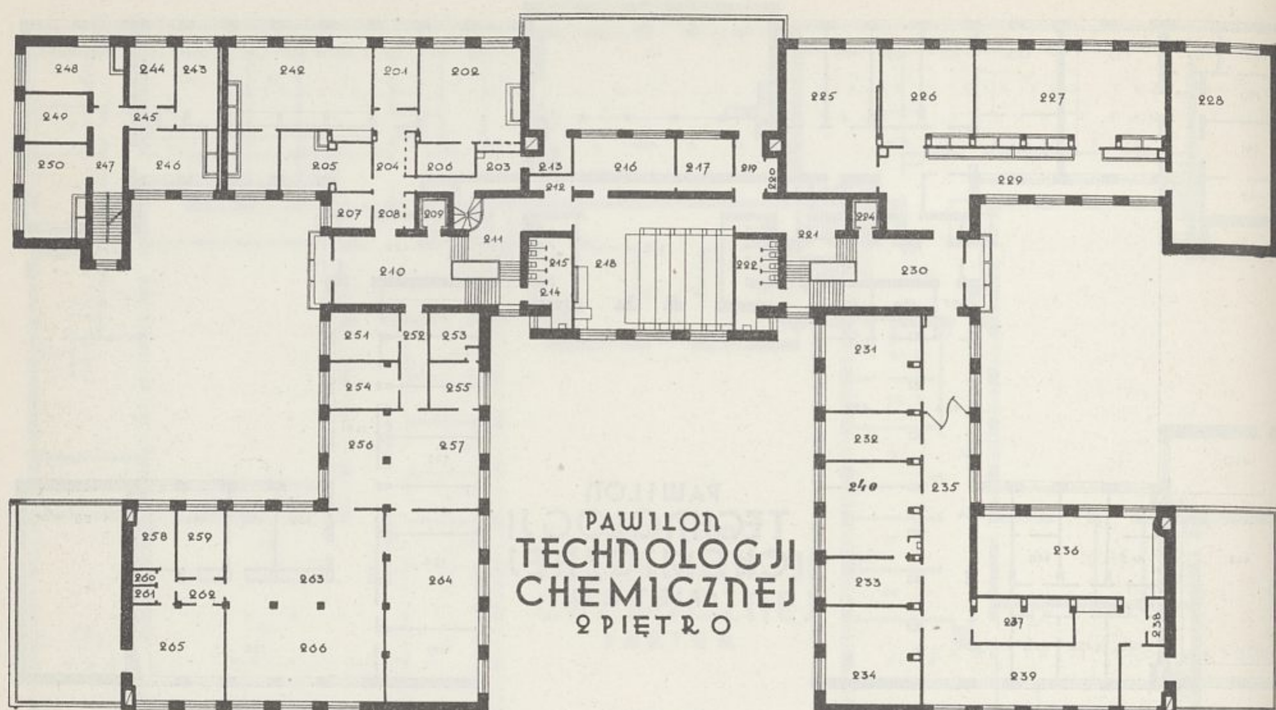
Przeznaczenie	Kondygnacja	Nr. Pokoju
Pracownia ceramiczna	parter	1
Kalorymetrja	„	2
Pracownia podręczna	„	3
Pracownia podręczna	„	4
Hala	„	10
Mieszkanie woźnego	„	39
Mieszkanie woźnego	„	39a
Mieszkanie woźnego	„	39b
Bibljoteka	I piętro	101
Pracownia ceramiczna	„	102
Pokój asystenta	„	103
Korytarz	„	104
Balkon hali	„	108
Gabinet Kierownika Zakładu	„	134
Pracownia Kierownika Zakładu	„	133
Pokój wagowy	II piętro	201
Pracownia studencka	„	202
Skład	„	203
Korytarz	„	204
Pokój asystenta	„	205
Ciemnia	„	206
Zmywalnia	„	207
Korytarz	„	208
Skład	„	213
Pracownia studencka	„	242

Zakład Wielkiego Przemysłu Organicznego i Farbiarstwa

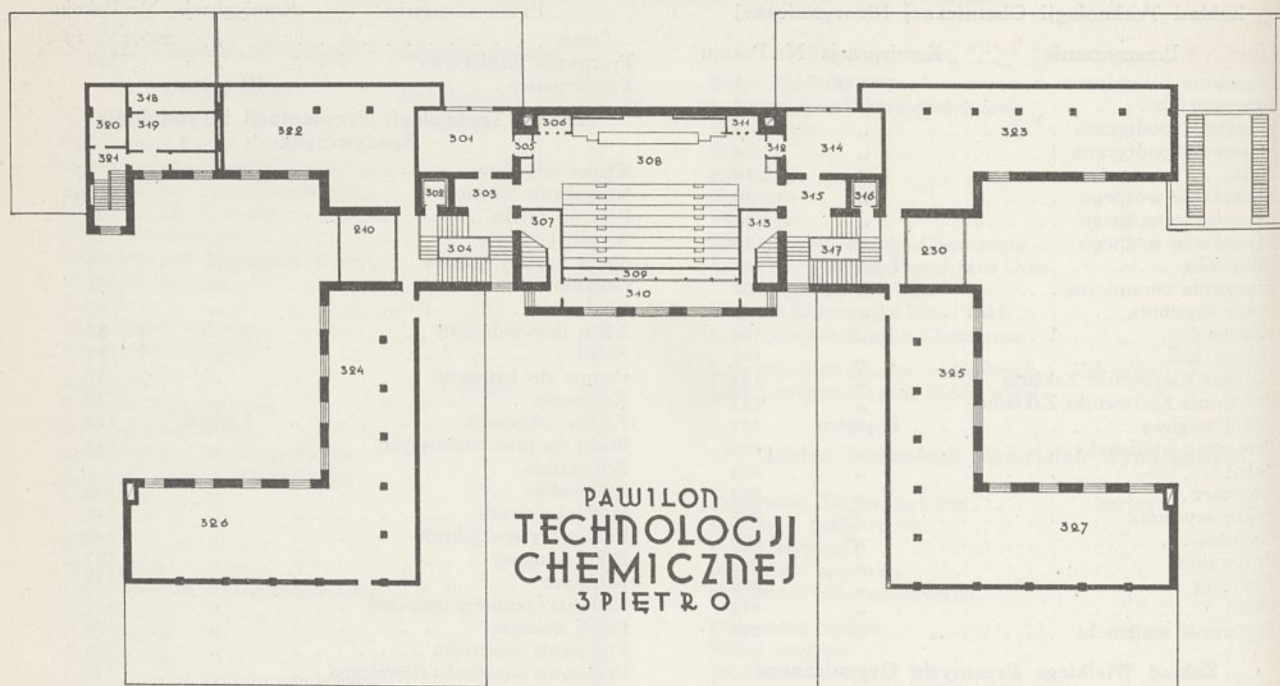
Przeznaczenie	Kondygnacja	Nr. Pokoju
Maszyny, modele, urządzenie bielenia, farbowania, apretury bawełny, wełny, jedwabiu, lnu i jedwabiu sztucznego	parter	13, 14, 15, 16
Gabinet i Bibljoteka	I piętro	117
Laboratorjum analityczno-techniczne wielkiego przemysłu organicznego	„	118, 119, 121
Pracownia wielkiego przemysłu organicznego	„	120
Ciemnia optyczna i fotograficzna	II piętro	225
Laboratorjum analityczne farbiarstwa	„	226, 227, 29
Pracownia farbiarstwa	„	228
Papiernictwo	III piętro	

Zakład Technologji Fermentacji i Produktów Spożywczych

Przeznaczenie	Kondygnacja	Nr. Pokoju
Klatka schodowa	parter	20
Mieszkanie woźnego	„	21, 22
Przerób mleka	„	26
Wyrób konserw	„	27
Stacja czystej kultury	„	29
Gorzelnia	„	31
Garbarnia	„	37
Młyn doświadczalny	„	33
Skład	„	35
Pompy do kotłowni	„	36
Kołtownia	„	38
Klatka schodowa	I piętro	122
Pokój dla prac cuchnących	„	123
Zmywalnia		
Zmywalnia	„	124
Pokój asystenta	„	125
Pracownia specjalistów	„	126
Pokój wagowy	„	127
Korytarz	„	128
Ciemnia i pomiary optyczne	„	129
Pokój docenta	„	130
Pracownia piekarska	„	131
Pracownia studencka chemiczna	„	132
Klatka schodowa	II piętro	230
Sterylizacja	„	131
Zmywalnia	„	232
Pracownia asystenta	„	233
Bibljoteka	„	234
Korytarz	„	235
Pracownia mikrobiologiczna specjalna	„	236
Ciemnia fotograficzna	„	237
Pokój do przesiewów	„	238
Pracownia mikrobiologiczna studencka	„	239
Gabinet i pracownia profesora	„	240



Rycina 4.
Bâtiment des Instituts de Technologie Chimique. IIe étage.

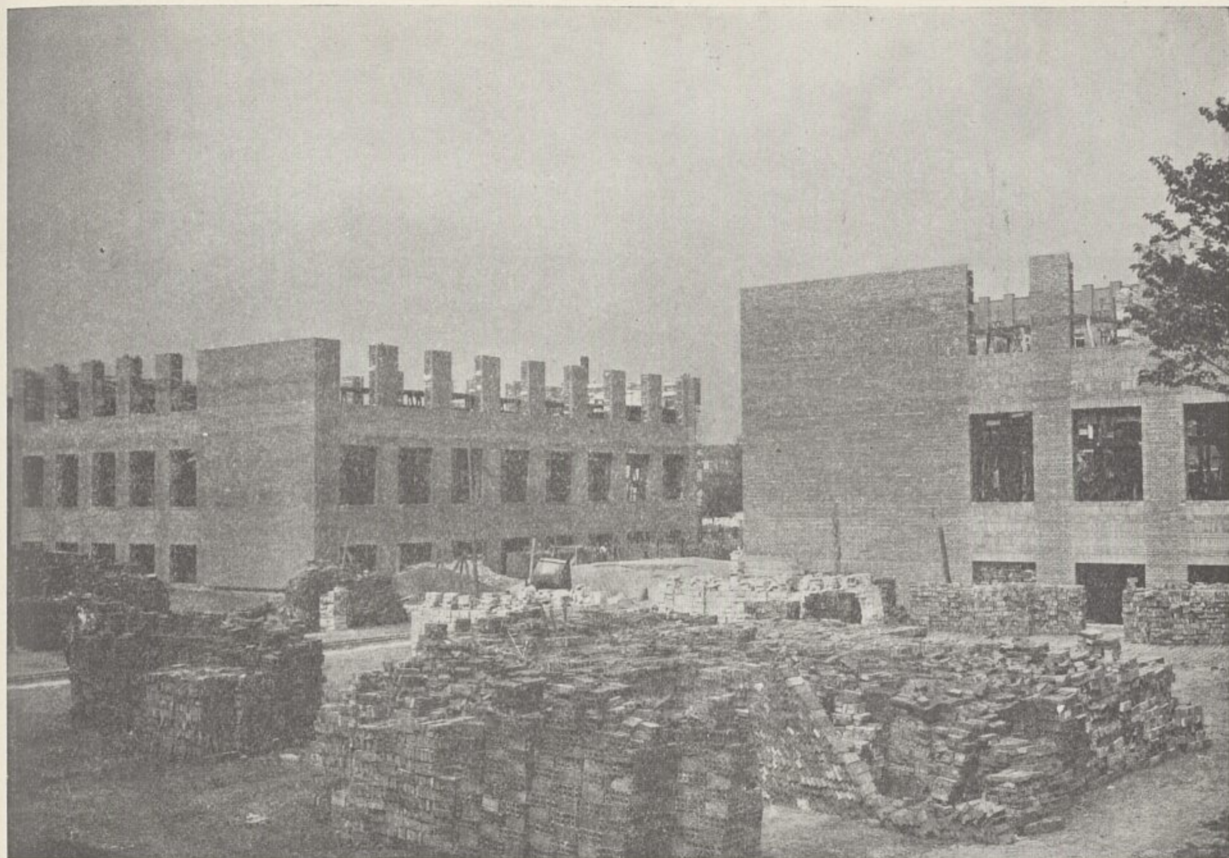


Rycina 5.
Bâtiment des Instituts de Technologie Chimique. IIIe étage.

Organicznego i Farbiarstwa, Technologji Fermentacji i Produktów spożywczych są rozwiązane ściśle według wymagań konkursu, indywidualnie zaś jest rozwiązany pawilon Technologji Materjałów Wybuchowych. Rozplanowanie całości gmachów widoczne jest z załączonych planów (ryciny 2, 3, 4 i 5).

Ośrodek stanowi blok centralny, przeznaczony do użytku ogólnego. Znajdują się w nim przedsionek wraz z szatnią, klatki schodowe, sala rekreacyjna wraz z bufetem, audytorjum małe i duże i przy nich pokoje przygotowawcze.

Przed głównem wejściem na trawniku zostaje umieszczone popiersie Pana Prezy-



denta Rzeczypospolitej Profesora Ignacego Mościckiego — wykonane przez prof. Stanisława Romana Lewandowskiego, którego reprodukcja zdobi niniejszy uroczysty zeszyt „Przemysłu Chemicznego".

Przy opracowaniu typu budynku Komitet miał stale na uwadze szereg wymagań, którym gmachy miałyby czynić zadość. Do takich wymagań należały:

1. Możność zmieniania w rozplanowaniu pomieszczeń we wszystkich trzech kierunkach przestrzeni, bez naruszenia szkieletu nośnego i rozprowadzeń instalacyjnych.

2. Wentylacja dostateczna, a nadewszystko niezawodna, a pozatem zapewniająca nieprzenikanie wyziewów od sąsiada do sąsiada, od sali do sali.

3. Odprowadzenie ścieków chemicznych w sposób pewny, zapewniający trwałość rurociągów, łatwość kontroli i obsługi.

4. Dogodne rozmieszczenie stołów i dygestorjów, należyta ich budowa ze względu na wygodę pracy chemika, trwałość nawierzchni, dostępność a przez to łatwość kontroli rurociągów — znormalizowanie szczegółów.

5. Autonomja poszczególnych zakładów w zakresie instalacyj, a więc i kosztów prowadzenia.

Sprawdzimy, o ile tworzone budynki odpowiadają powyższem wymaganiom.

Przy ustalonym systemie budynku — gdzie nośnemi są jedynie słupy i podciągi żelbetowe i ściany zewnętrzne — żadna ściana działowa nie jest nośna. Jeżeli do tego wszelkie przewody i aparaty instalacyjne, będą związane jedynie z elementami nośnemi, ścianki działowe mogą być przesuwane dowolnie. Powstaje więc możność podzielenia pomieszczeń w najrozmaitszy sposób.

Wystarczy porównać cztery rozmaite rozwiązania w zakładach: Metalurgji, Technologji Fermentacji i Produktów Spożywczych, Technologji Chemicznej Nieorganicznej, Wielkiego Przemysłu Organicznego i Farbiarstwa.

Widzimy trzy różne sposoby wykorzystania tegoż budynku. Tak w Zakładzie Metalurgji i Metaloznawstwa sposób wielkich sal częściowo dwutraktowych z obustronnie przylegającemi pokojami, następnie sal i jednotraktowych korytarzy — obsługujących indywidualne pracownie i funkcjonujących same jako część pracowni obok wielkich sal (Zakład Technologji Fermentacji i Produktów Spożywczych), wreszcie rozplanowanie indywidualne (Zakład Technologji Przemysłu Nieorganicznego).

Dla zmiany wysokości pomieszczeń można pogłębić pomieszczenia przyziemne. W ten sposób otrzymano wysokie pomieszczenie w kojach Nr. Nr. 31, 33 i 37).

Złączenie dwu kondygnacyj w jedną, również jest umożliwione przez zastosowanie stro-



pów Klejna między belkami żelaznemi. Tego rodzaju strop daje się usunąć łatwo w dowolnem miejscu i pozwala łączyć dwie kondygnacje w jedną.

W niektórych zakładach na kondygnacji technologicznej korytarz tworzy naturalne dopełnienie do poszczególnych sal. Jest on oddzielony od sal za pomocą żaluzji żelaznej, szerokości i wysokości całego przęsła jednookiennego. Przez podniesienie żaluzji korytarz i sala łączą się w jedną całość.

Zagadnienie wentylacji jest zasadnicze we wszelkich pracowniach chemicznych, przedewszystkiem ze względów zdrowotnych. W pracowniach takich, jak pracownie fermentacji i produktów spożywczych należyta, lub nienależyta wentylacja wogóle decyduje o możności lub niemożności pracy doświadczalnej.

Założeniem podstawowem przy opracowaniu wentylacji było dążenie do usunięcia możności przenikania wyziewów od sąsiada do sąsiada — zarówno między zakładami, jak i salami w jednym zakładzie, dostatecznie szybkie usuwanie wyziewów z pracowni, dostateczne dostarczanie świeżego powietrza i niezawodność całej instalacji.

W myśl powyższego, a także zgodnie z punktem 5 — pod względem wentylacji każdy zakład stanowi zamkniętą całość.

Na ogólny zespół wentylacyjny składają się dwa systemy, nadmuchowy i wyciągowy. System nadmuchowy składa się z wentylatora, umieszczonego na strychu i czerpiącego powietrze przez okno w ścianie na wysokości strychu. Odkurzone w filtrze olejowym powietrze zostaje podgrzane i tłoczone do blaszanych przewodów magistralnych i rozdzielczych.

Przy rozwiązaniu wentylacji wyciągowej starano się zapewnić jej nie tylko sprawność lecz i niezawodność. Przeto oparto się tu nie na mechanicznym wyciągu, lecz na naturalnym ciągu przez pionowe kominy wyciągowe, przy zasadniczo istniejącym dzięki nadmuchowi pewnemu nadciśnieniu. Kominy te zostały wbudowane w ściany, gdzie na to zezwalały warunki. Przeważnie jednak wentylacja wyciągowa zostaje obsłużona przez ceramiczne kominy, ustawione przy filarach żelbetowych.

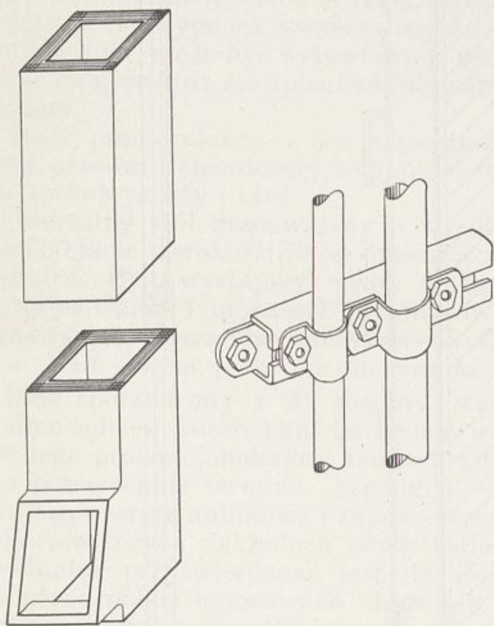
Kominy te tworzono z elementów według ryciny 6.

Elementy takie mieszczą się po dwa w grubości filara żelbetowego. Ponieważ jeden filar odpowiada jednemu oknu — przeto, dodając kominów co piętro — mogliśmy dać każdej sekcji jednookiennej do 2 kominów wyciągowych. Każdy komin wyciągowy wychodzi bezpośrednio na dach, pękami do 6 kominów, objęty nasadą „Fanko". Nasada ta, typu

deflektora, usuwa „zabijanie" ciągu przez wiatr.

W ten sposób pracownie otrzymały system wentylacji nadmuchowo — wyciągowej, z których pierwsza dostarcza trzykrotnej objętości powietrza na godzinę. Tyleż może niezależnie wyprowadzić wentylacja wyciągowa, działając tylko z przyczyn ciągu naturalnego już przy różnicy kilkunastu stopni między temperaturą w kominie i zewnętrzną.

Do pracowni szczególnie cuchnących zastosowano rozdzielenie nadmuchu i wyciągu w ten sposób, że same pomieszczenia otrzymały wzmocniony wyciąg, zaś nadmuch jest skierowany do sąsiedniego pomieszczenia względnie korytarza, funkcjonującego w tym wypadku jako przedsionek.



Kanały wentylacyjne keramiczne. Canaux de ventilation en céramique. Uchwyt do rur. Support de la tuyauterie.

Rycina 6.

Dzięki temu w pomieszczeniach cuchnących panuje mniejsze ciśnienie, niż w sąsiednich i istnieje prąd powietrza do miejsca cuchnącego, nie zaś odwrotnie.

Ogarniając całość systemu wentylacji, stwierdzamy, że pozwala ona na zasilanie czystem dowolnie ciepłem lub zimnem powietrzem pracowni — dzięki systemowi nadmuchowemu, że posiada kanały wyciągowe pionowe, umieszczone w miejscu najcieplejszem (nie w zimnych ścianach okiennych) i przeto usuwa obawę tak nieprzyjemnego odwrotnego ciągu. W ten sposób wentylacja wyciągowa działa stale niezależnie od działania wentylatora. Uruchomienie wentylatora wzmaga jedynie jej czynność, to też omawiany system jest niezawodny.

Współczesna pracownia technologiczna-chemiczna jest opleciona siecią rurociągów i przewodów. Dość że wspomniemy, wodę, gaz, parę, elektryczność, powietrze sprężone, próżnię.

Zagadnienie najlepszego, najdogodniejszego rozmieszczenia rurociągów jest zagadnieniem pierwszorzędnej ważności.

W rozwiązaniu tego zagadnienia spotykamy najczęściej dwa warjanty; albo więcej estetyczny, ale mniej praktyczny sposób prowadzenia rur przez podłogę, albo mniej estetyczny, a więcej praktyczny, wprowadzenia rur po suficie i od sufitu do stołów pracownianych i aparatów.

W naszych nowych budynkach najprościej i w sposób najbardziej elegancki rozwiązuje się rozprowadzenie rurociągów przy systemie korytarzowym. Rury wodociągowe, gazowe, przewody elektryczne są przeprowadzone po słupach między okiennych i po filarach żelbetowych. Pęk pierwszy zasila stoły pracowniane — pęk drugi — dygestorja. Piony kanalizacji chemicznej kamionkowe idą wzdłuż filarów żelbetowych i obsługują zarówno stoły jak i dygestorja. W ten sposób stół dotykający filara międzyokiennego i niosący na sobie wszelki osprzęt wodociągowy, gazowy, elektryczny, świetlny i grzejny zostaje włączony do sieci kanalizacyjnej przez kratkę w podłodze, zaś do wszelkich innych sieci przez filar międzyokienny.

Dzięki temu udaje się utrzymać podłogę niepodziurawioną wyjściem rur, uniknąć zwisających z sufitu przewodów, osiągnąć bardzo krótkie leżące rurociągi kanalizacyjne, jak wiadomo bardzo przykre ze względów korozji i zapychania się.

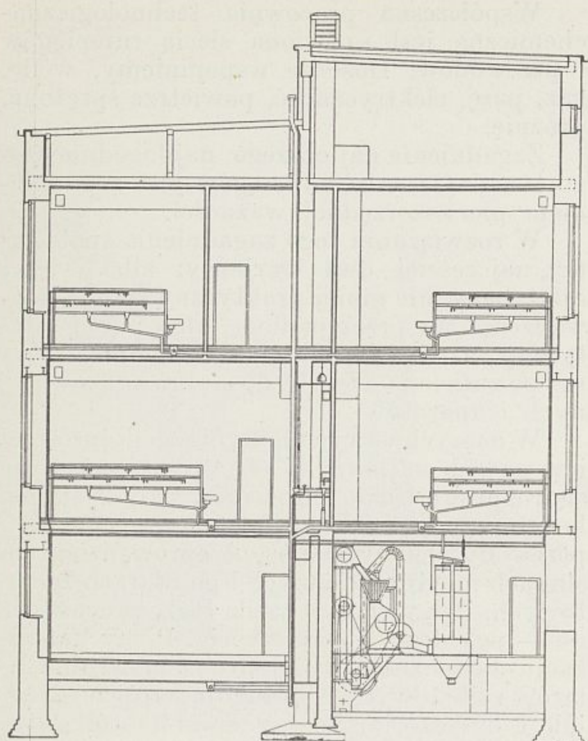
Każdy stół po rozłączeniu odnośnych przewodów na ścianie, może być przeniesiony bez potrzeby rozmontowywania osprzętu instalacyjnego, zaś sala po usunięciu zbędnego stołu, nie jest zeszpecona sterczącemi z podłogi, lub zwisającemi przewodnikami.

Takie rozwiązanie połączenia stołu z siecią przewodników i rurociągów pozwoliło na bardzo proste zmontowanie osprzętu wodnego, gazowego, etc. na stołach pracownianych.

Zasadnicze przewody: wodny, gazowy, parowy, elektryczny — w razie potrzeby i inne, idą nad stołem w płaszczyźnie tylnej krawędzi stołu, która przy stołach dwojakach jest płaszczyzną symetrji.

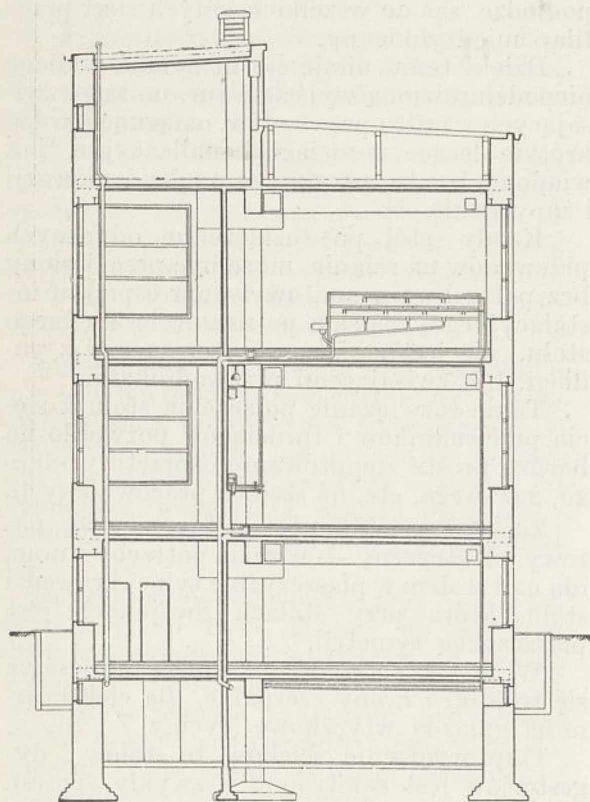
W miarę potrzeby na murze umieszcza się trójniki i krany czerpalne, dla elektryczności gniazda wtyczkowe (ryciny 7 i 8).

Odprowadzenie ścieków ze stołów i dygestorjów jest załatwione w zwykły sposób. Na grzbiecie stołu jest umocowana rura ołowiana od kielichów zlewowych, zaś na czole stołu — zlew kamionkowy. Przy rozwiązaniu odprowadzenia ścieków chemicznych wew-



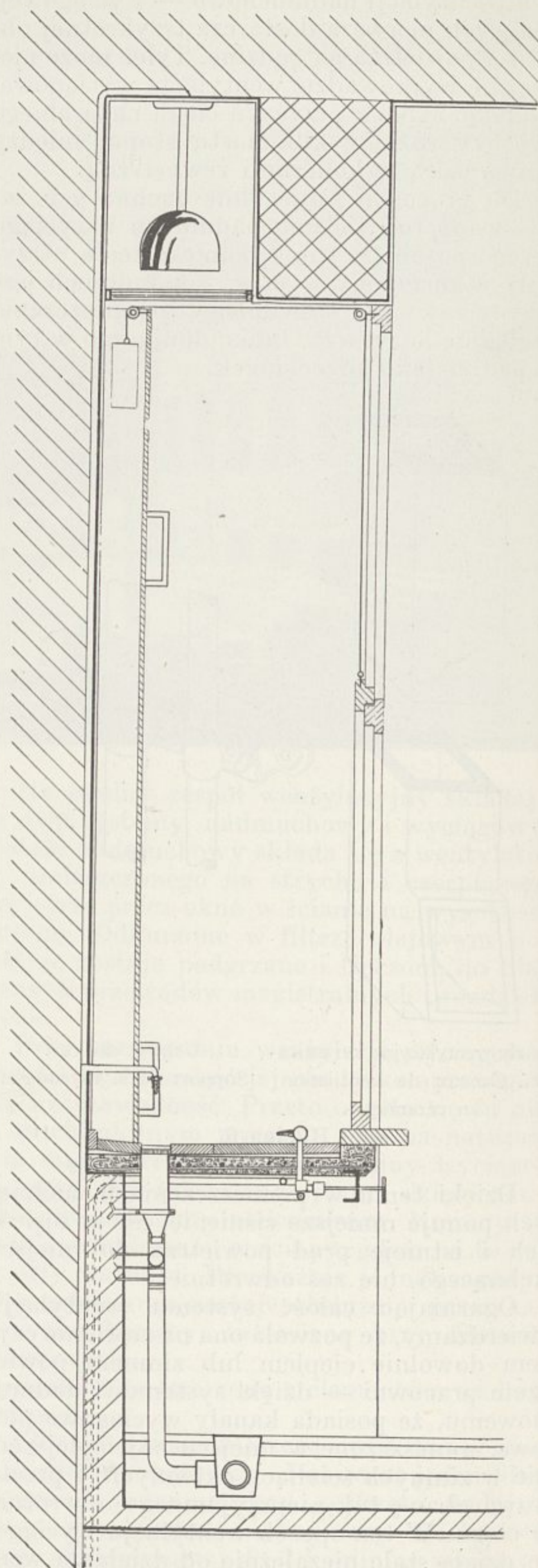
Rycina 7.

Pawilon Technologji Chemicznej. Przekrój przez stoły i dygestorja. — Bâtiment des Instituts de Technologie Chimique. Section à travers les tables et les hottes.



Rycina 8.

Pawilon Technologji Chemicznej. Przekrój przez stoły i dygestorja. — Bâtiment des Instituts de Technologie Chimique. Section à travers les tables et les hottes.



Rycina 9.

Przekrój dygestorjum murowanego.
Section d'une hotte en maçonnerie.

nątrz gmachu w myśl zasadniczych założeń, staraliśmy się mieć jaknajkrótsze kanały poziome — uciekając się możliwie często do kanałów pionowych (rycina 9).

W takim systemie mogliśmy całą magistralną sieć ułożyć z rur kamionkowych, bezwzględnie opornych na działanie chemikalji— z zupełnem usunięciem rur i kanałów metalowych, zawsze czułych na chemikalja.

Przed sprowadzeniem do sieci miejskiej ścieki chemiczne przechodzą przez neutralizator. Jest to dół murowany, wewnątrz asfaltowany — mieszczący dzienną porcję ścieków chemicznych. Takich dołów jest dwa — po jednym z każdej strony gmachu. Ponieważ ścieki poszczególnych pracowni posiadają charakter to kwaśny, to zasadowy, zmieszana ilość dzienna będzie miała reakcję blizką do obojętnej. Na wypadek kwaśnej reakcji ścieków, do dołu, może być wstawiony w przewidziane miejsce kosz z wapieniem lub wapnem palonem.

Stoły pracowniane — ten najważniejszy sprzęt pracowni chemicznej wykonane zostały w sposób prosty i tani.

Normalny stół pracowniany o wysokości 96 *cm* o blacie szerokości 70 *cm* umieszczonym na szafce. Blat wystający, gwoli wygodzie, nóg pracownika i możności przymocowania rozmaitych przyrządów, przykręconych do stołu. Nad stołem półki na odczynniki.

Blat sporządzony z 2" sośniny, wziętej na silne iglice — niech nam tu będzie wolno użyć tego prowincjonalizmu, zamiast używanego powszechnie terminu „szpongi" — wyczerniony czernią anilinową i zapokostowany.

W niektórych zakładach oświetlenie indywidualne przytwierdzone jest do stołów. Pod górną półką umocowano dowolnie nastawiany korytkowy reflektor z lampą.

Wysokość stołu odpowiada wysokości parapetu okiennego tak więc stół, dotykający parapetu tworzy wraz z nim jedną powierzchnię roboczą.

Wiele uwagi poświęcono należytemu rozwiązaniu sprawy dygestorjów. Szczególnie w pracowniach szkół warszawskich, przeludnionych, sprawa ta daje się bardzo we znaki. Zależnie od sposobu rozplanowania zakładu otrzymuje się te lub inne najodpowiedniejsze rozwiązanie typu dygestorjum. Nie bez wpływu też są i indywidualne upodobania kierowników.

W ten sposób powstały trzy różne rozwiązania.

Rozwiązanie pierwsze, które pozwolimy sobie nazwać „meblowem":

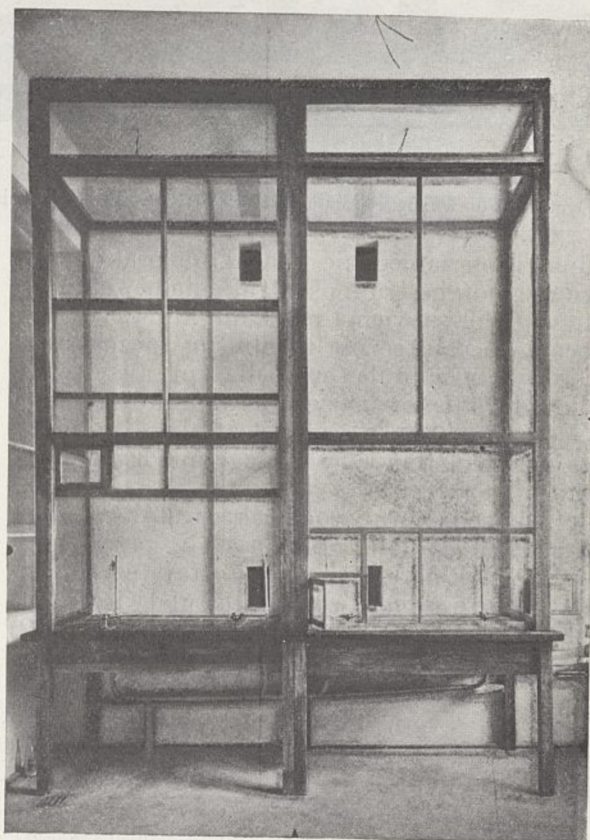
Tu blaty dygestorjów spoczywają na stołach drewnianych. Okapy sięgają aż do sufitu.

Okap w wykonaniu stolarskiem, o przęsłach szerokości 1,5 *m*, dolna połowa podnoszona na sznurach i przeciwwagach. Górna część wyciągu oddzielona poziomą szybą szklaną — nad nią umieszczona lampa elektryczna (ryciny 10 i 11).

Rozwiązanie drugie można nazwać „budowlanem". Jak wskazuje sama nazwa — dygestorjum stanowi tu część samego budynku.

Dygestorjum jest ograniczone z boków dwoma słupami żelbetowemi, z tyłu ścianą dzielczą od korytarza lub sąsiedniego pomieszczenia, z góry podciągiem żelbetowym i sufitem. Blat żelbetowy wsparty na ścianach i belce żelaznej wyłożony klinkierem na izolacji kwasoodpornej.

Do dygestorjum włączone jeden — dwa pionowe kanały wyciągowe. Jeżeli wnęka międzysłupowa mieści drzwi, to są one ujęte w wykusz złożony z pionowej ściany murowanej w dwie cegły i płyty żelbetowej.

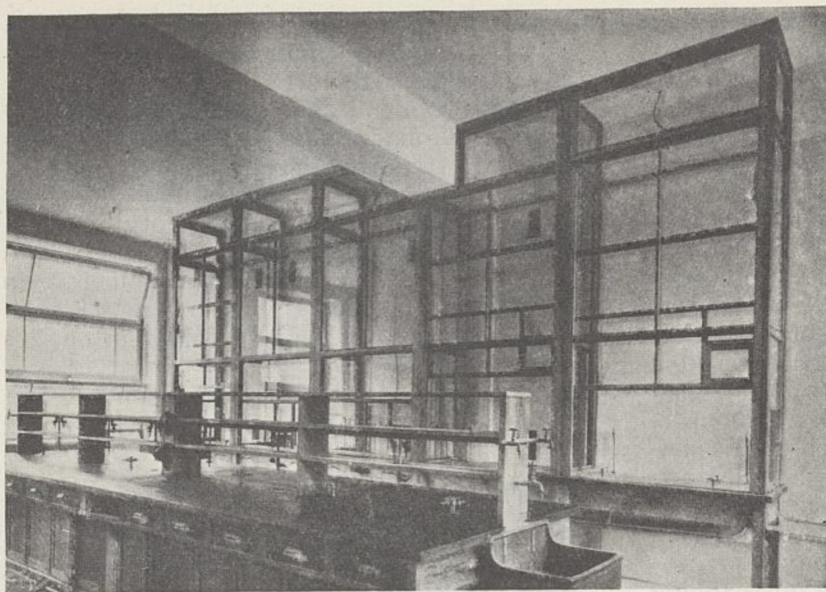


Rycina 10.
Dygestorjum drewniane — Hotte en menuiserie.

W ten sposób powstały dwa typy dygestorjów, jak to widać na rysunku, mniejsze jednoprzęsłowe i większe dwuprzęsłowe.

Osprzęt, jak i w dygestorjach typu meblowego, również wszystkie krany umieszczone nazewnątrz (rycina 12).

Ze względu na trudności kucia otworów w płycie żelbetowej przy montażu instalacji gazowej i wodociągowej otwory były przewidziane i zostawione w płycie żelbetowej. Je-



Rycina 11.
Dygestorja drewniane i stoły laboratoryjne. Hottes en menuiserie et tables de travail.

płytek klinkierowych, cienkich płytek terrakotowych. Front dygestorjum tworzy drewniana oszklona rama, z podnoszoną zaopatrzoną w przeciwwagi, dolną częścią.

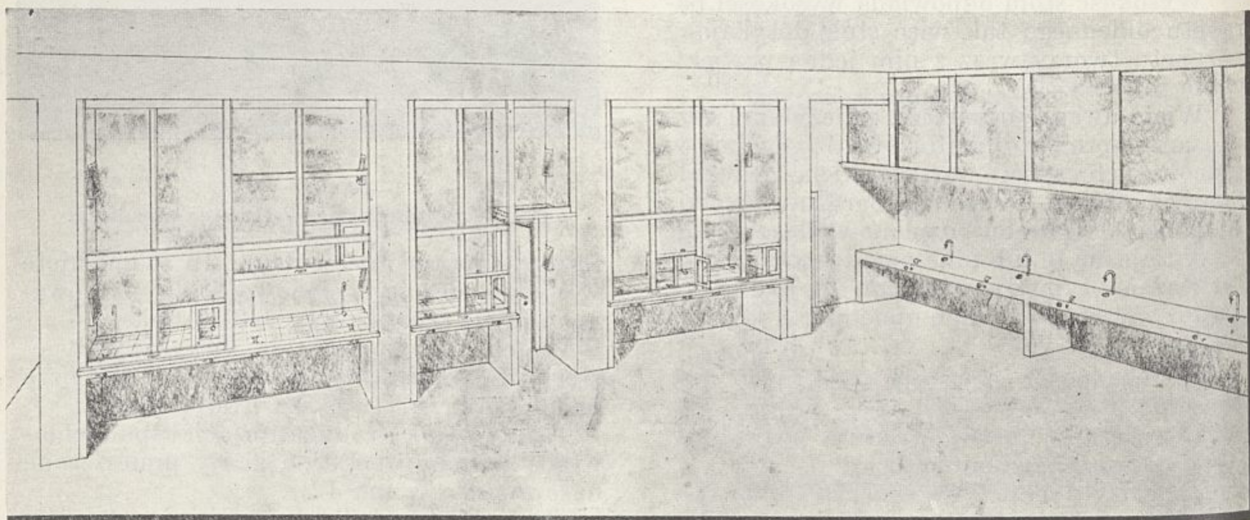
Typ trzeci, nakoniec, stanowią dygestorja nie dochodzące do sufitu. W konstrukcji posiadają one blat żelbetowy, jak typ drugi i mieszczą się nie we wnękach, lecz są obudowane stolarszczyzną. Oświetlenie wewnętrzne szczelnemi kinkietami umieszczonemi na ścianach. Zresztą, wykończenie i osprzęt, jak w typach poprzednich.

Jeżeli pozwolimy sobie wejrzeć krytycznie w zalety i wady poszczególnych typów dygestorjów — pierwszeństwo musimy przyznać typowi drugiemu. Typ ten jest przedewszystkiem bezpieczny, gdyż z pięciu stron otoczony materjałem niepalnym, a tylko, z jednej szkłem. Dalej nie posiadając żadnych występów, nie jest zbiorowiskiem kurzu, jak meble. Zaletą jego jest wraz z dygestorjum pierwszego typu duża pojemność, która może pomieścić nad normę duże ilości oparów, (np. w razie rozlania cieczy palnej) nie wypuszczając ich na pracownię.

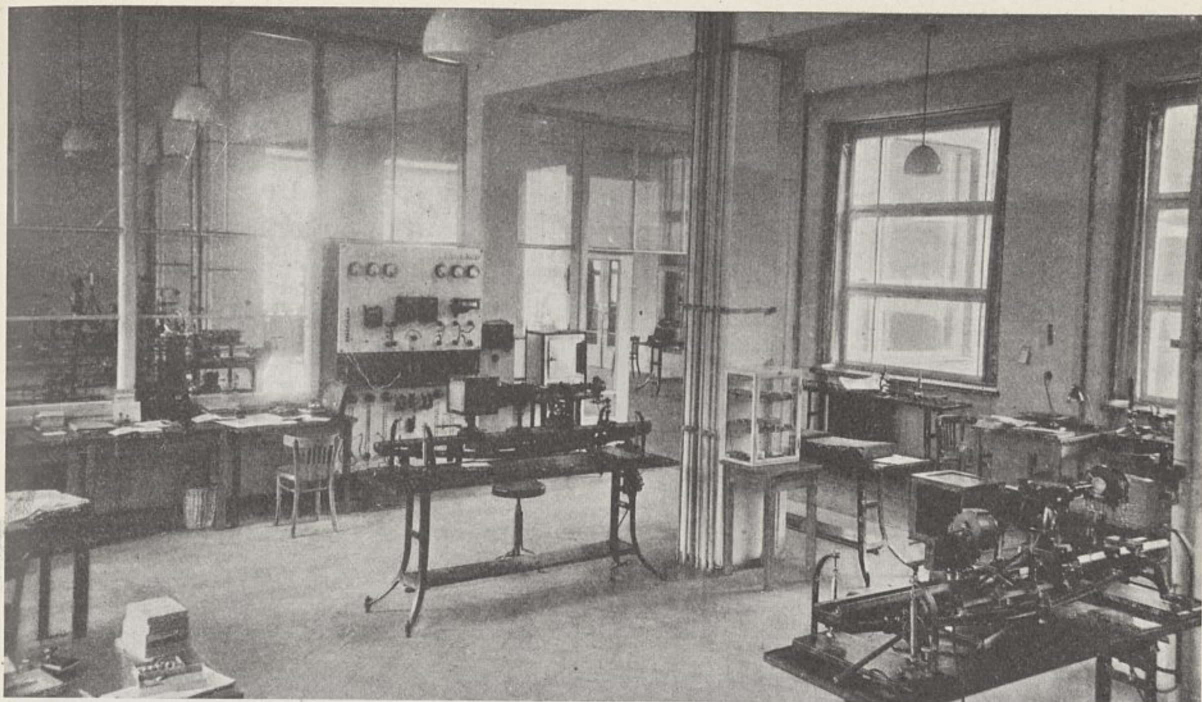
Sprzęt pośredni między dygestrojami i stołami pracownianemi tworzą stoły pod okapami, nie sięgającemi aż od blatu stołu. Sprzęt taki jest bardzo dogodny, jeżeli mamy do

dnak i ten zabieg nie okazał się praktyczny, ze względu na trudności trafienia otworem na fugę między dwiema płytkami klinkieru. Wobec tego ostatecznie ustaliliśmy pozostawianie w płycie żelbetowej dla rur nie otworu okrągłego, lecz szpary odpowiednio szerokiej, a długiej koło 10 *cm*. Pozwalało to trafić zawsze wylotem rury na fugę między płytkami.

Dla odpływu wody skorzystaliśmy jak i na stołach laboratoryjnych z przeciętych szampanek na leje. Leje te zostają wbudowane w płytę dygestorjum. Dla ułatwienia odpływu wody, utworzono ściek, (patrz rycinę 9) przez zastosowanie obok stosunkowo grubych



Rycina 12.
Sala 132. Dygestorja i stół pod okapem. — Salle 132. Hottes et table à auvent.



Zakład Metalurgji i Metaloznawstwa. — Część Działu Metalograficznego.

czynienia z aparaturą, wymagającą stałych manipulacyj, a więc taką, która musi być stale łatwo i ze wszystkich stron dostępna, np. piece do spalań i t. p. W wypadkach ciężkiej aparatury naprzykład autoklawów, blatem stołu jest wprost podłoga (w pokoju Nr. 26) gdzie w ten sposób są ustawione autoklawy i inne sterylizatory, wydzielające dużo pary i spalin.

Inżynier przygotowujący się do zajęcia stanowiska w przemyśle musi potrafić myśleć kategorjami ekonomicznemi. Tę zdolność ujmowania procesów chemicznych ze strony gospodarczej musi się rozwijać w przyszłym inżynierze już w ciągu jego studjów w Politechnice.

Jednym z czynników zmuszających przedewszystkiem kierownictwo zakładów, a za nim i studjujących do liczenia się z czynnikami ekonomicznemi, z kosztami pracy, jest wyodrębnienie poszczególnych zakładów pod względem gospodarki materjałowej i energetycznej.

Z tych powodów instalacje poszczególnych zakładów — jak to wspominaliśmy, stanowią jednostki zaopatrywane samodzielnie w wodę, gaz, parę, energję elektryczną i t. d. i samodzielnie się za to rozliczające.

Jeżeli chodzi o dalszą kontrolę zużycia, aż do zużycia w poszczególnych pracowniach i na poszczególnych aparatach, kontrola ta jest znakomicie ułatwiona przez system zasilania każdej izby z jednego punktu na filarze międzyokiennym.

Każdy zakład posiada przeto komplet liczników — na gaz, wodę, parę, energję elektryczną.

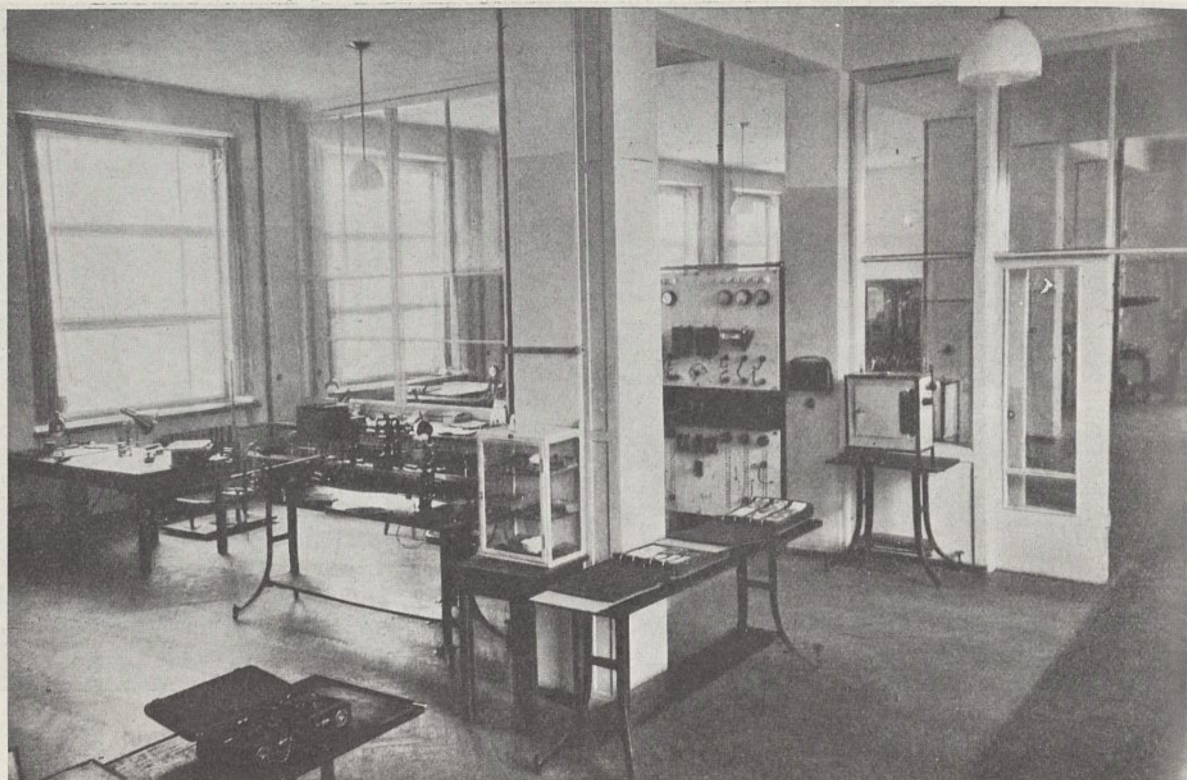
Dążąc do usamodzielnienia poszczególnych zakładów — musieliśmy jednocześnie mieć na oku zalety scentralizowania pewnych czynności technicznych. Stąd obok instalacyj obsługujących poszczególne instytuty — wynikły instalacje centralne, rozgałęziające się dalej na poszczególnych odbiorców. Scentralizowane zostały doprowadzenia wody, gazu i kanalizacji (po dwie magistrale), energji elektrycznej.

Ostatnia wchodzi z sieci miejskiej w postaci prądu o napięciu 5 000 V — jest transformowana w centralnej transformatorni pod sienią główną na prąd 110 i 220 V — i w tej postaci przechodzi przez tablice rozdzielcze i liczniki poszczególnych zakładów. Niezależnie od centralnej transformatorni poszczególne zakłady posiadają własne transformatory, przetwarzające prąd wysokiego napięcia na prąd bardzo niskiego napięcia do celów specjalnych.

Zagadnienie ogrzewania jest rozwiązane w ten sposób, że zakłady Technologji Chemicznej posiadają centralną kotłownię o dwuch kotłach typu lokomobilowego — o łącznej powierzchni ogrzewalnej 124 m^2. Dostarczona przez te kotły para o 3 *atm* ciśnienia, ogrzewa kotły wodne centralnego ogrzewania (bojlery) poszczególnych zakładów.

A teraz trochę cyfr:

Ogólna kubatura gmachu, wynosząca



Zakład Metalurgji i Metaloznawstwa. — Część Działu Technologicznego.

40 610 m^3 podzielona jest na 5 zakładów w następujący sposób:

	Kubatura w m^3	Powierzch. podłogi w m^2
Zakład Technologji materjałów Wybuchowych	4 580	750
Zakład Technologji Ogólnej Nieorganicznej	7 100	1 050
Zakład Technologji Wielkiego Przemysłu Organicznego i Farbiarstwa	8 530	1 340
Zakład Technologji Fermentacji i Produktów Spożywczych	10 000	1 482
Zakład Metalurgji i Metaloznawstwa	10 490	1 567

Budowę gmachu rozpoczęto w lipcu 1930 roku i przerwano ją w listopadzie tegoż roku.

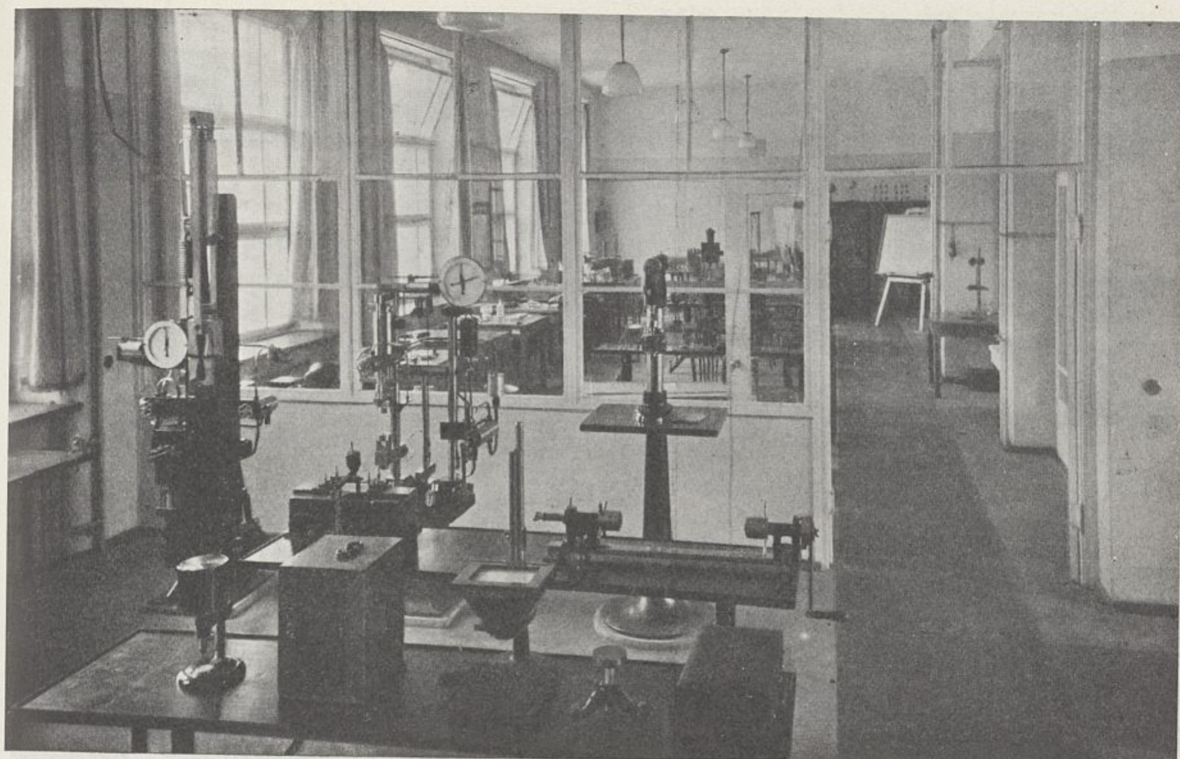
Dnia 7 grudnia 1930 roku odbyła się uroczystość poświęcenia kamienia węgielnego wobec przedstawicieli sfer rządowych, przemysłowych i naukowych. W imieniu Pana Prezydenta Rzeczypospolitej przemawiał pan Minister A. Kühn, zaś w imieniu sfer przemysłowych pan Dyr. E. Trepka, podnosząc w swych przemówieniach znaczenie budowy tych gmachów dla nauki polskiej przemysłu polskiego i obrony kraju oraz życząc Towarzystwu powodzenia w przeprowadzeniu zakreślonych celów.

Po wznowieniu prac na wiosnę 1931 roku roboty prowadzono w ciągu całego sezonu i przed zimą 1931 roku gmach został wykończony w stanie surowym i przykryty dachem. Roboty w stanie surowym były prowadzone przez przedsiębiorcę, zaś od stycznia 1933 roku Towarzystwo prowadzi roboty (z wyjątkiem instalacyjnych) sposobem gospodarczym.

Do dnia dzisiejszego zostały całkowicie wykończone i oddane do użytkowania Zakłady: Metalurgji i Metaloznawstwa i Technologji Materjałów Wybuchowych o ogólnej kubaturze 14 980 m^3, zaś w roku bieżącym zostanie oddany do użytku jeszcze Zakład Technologji Ogólnej Nieorganicznej.

Całkowite wykończenie gmachu to jest Zakładu Technologji Fermentacji i Zakładu Wielkiego Przemysłu Organicznego i Farbiarstwa i centralnego węzła (audytorja, szatnie, sala rekreacyjna) przewiduje się na koniec roku 1935.

Dotychczasowy koszt robót wyniósł okrągło 3 145 000 zł., łącznie z budowanym również przez Towarzystwo gmachem Elektrotechniki o kubaturze 34 700 m^3. W gmachu Elektrotechniki wykończono dotychczas część Zakładu Radjotechniki o kubaturze około 2 200 *m*), reszta wykończona jest w stanie surowym, przykryta dachem i oszklona, zaś roboty wykończeniowe i instalacyjne w toku.



Zakład Metalurgji i Metaloznawstwa. — Część Pracowni Studentów.

Główne wpływy na których opiera się Towarzystwo są to subsydja z Ministerstwa Wyznań Religijnych i Oświecenia Publicznego z dodatków do patentów przemysłowych i z Ministerstwa Spraw Wojskowych, które subsydjuje powstające pracownie dla Sekcyj Wojskowych. Pozatem Towarzystwo jest subsydjowane przez inne Ministerstwa oraz przez instytucje przemysłowe, z których na pierwszem miejscu należy wymienić półmiljonową fundację Solvayowską imienia Z. Toeplitza na wykończenie Zakładu Technologji Ogólnej Nieorganicznej.

Poniżej podajemy zestawienie wpływów Towarzystwa do dnia 1.X. 34 roku wraz z imiennym spisem ofiarodawców:

Ministerstwo Wyznań Religijnych i Oświecenia Publ.	1 330 000	zł.
Ministerstwo Spraw Wojsk.	1 015 000	,,
Ministerstwo Poczt i Telegrafów (na Zakład Radjotechniki)	44 500	,,
Ministerstwo Spraw Wewnętrznych	15 000	,,
Ministerstwo Komunikacji (przewóz ulgowy)	10 000	,,
Ministerstwo Przem. i Handlu	5 000	,,
Ministerstwo Pracy i O. S. (na zatrudnienie bezrob.)	94 000	,,
Fundusz Pracy (pożyczka 250 tysięcy zł. (wpłacone 1.X. 34)	150 000	,,
Odsetki w P. K. O. za lata 1929, 30, 31, 32, 33)	17 000	,,
Fundacja Solvayowska im. Z. Teoplitza (wpłacono do 1 października 1934 r.)	238 000	,,
Zrzeszenie Producentów Drożdży	22 000	,,
Centrocement (w postaci cementu)	50 000	,,
Polskie Radjo	10 000	,,
Polska Akcyjna Spółka Telefoniczna (PAST)	10 000	,,
Inni	6 000	,,
Zadłużenie wekslowe i na otwartym rachunku	178 500	,,
Razem	3 145 000	zł.

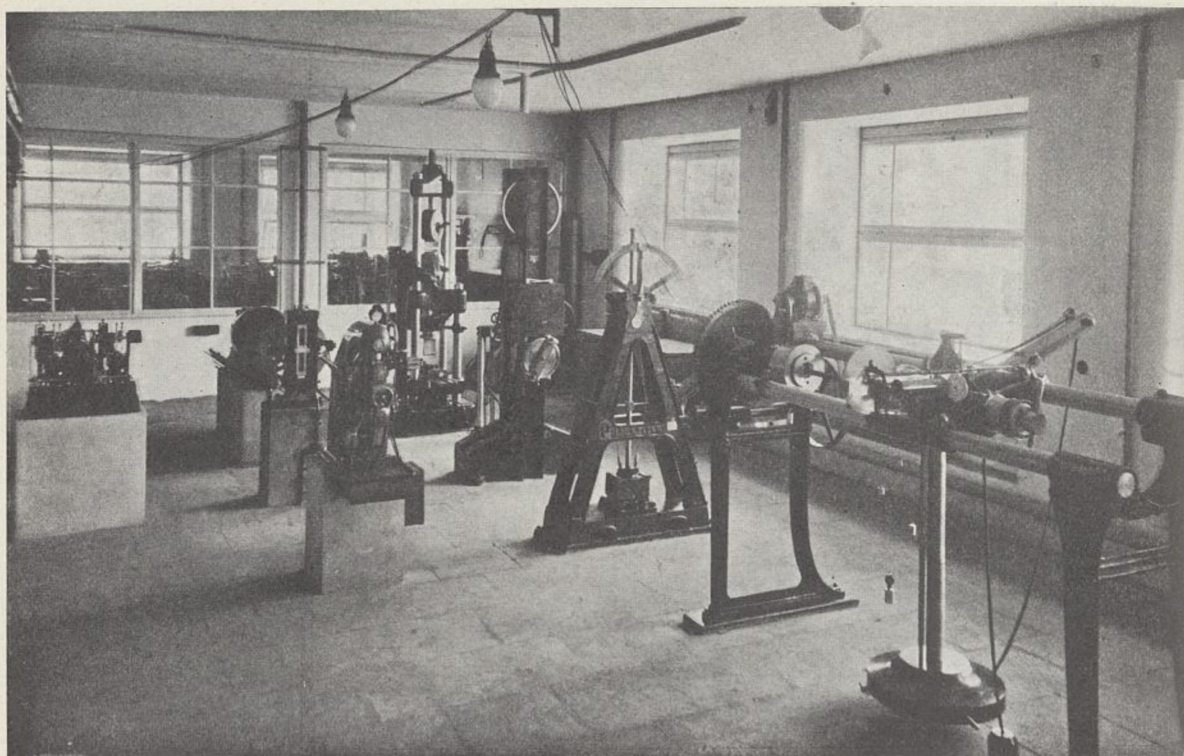
Przypuszczalny całkowity koszt budowy gmachu Technologji Chemicznej oraz Elektrotechniki wyniesie około 4 500 000 złotych.

RÉSUMÉ.

Les auteurs donnent une description du nouveau bâtiment des Industries Chimiques, construit par la Société d'Études Technologiques (Towarzystwo ,,Studjum Technologiczne") pour l'École Polytechnique de Varsovie.

Ce bâtiment contient les Instituts: de Métallurgie et Metallographie, des Explosifs, de la Grande Industrie Chimique Minérale, de la Grande Industrie Organique Synthétique et de Teinturerie, de l'Industrie Alimentaire et des Fermentations.

Chaque Institut occupe tous les étages d'une partie séparée. du bâtiment. Le rez-de-chaussée est destiné aux travaux technologiques en grand, aux appareills lourds, le



Zakład Metalurgji i Metaloznawstwa. — Część Działu Technologicznego.

I-er étage—aux travaux chimiques, le II-e étage—aux travaux de physique, physico-chimiques et biologiques.

Le bâtiment est formé d'un scelette en béton armé et de murs extérieurs — comme éléments de construction.

Les salles sont séparées par des cloisons en verre ou en briques non de construction. Les étages sont séparées par des voûtes Klein.

Le bâtiment possède un double système de canalisation: en fonte pour l'eau de pluie et l'eau d'assainissement et en céramique pour les égouts chimiques.

Il y a un double système et réseau de ventilation: le soufflage par des réseaux en tôle de zinc, et l'exhaustion par une tuyauterie céramique.

L'air de soufflage est puisé à la hauteur du troisième etage, débarassé de la poussière, chauffé. Les canaux d'exhaustion sont encastrés dans les murs, ou formés d'éléments céramiques, longeant des poteaux en béton armé. Chaque salle a son exhaustion indépendante qui débouche au sommet du toit. Ces débouchés sont munis de déflecteurs en béton.

Les tables de laboratoire sont munies de prises d'eau de gaz, de vapeur, d'air comprimé, pour le vacuum et le courant.

Les hottes sont de deux types: en menuiserie, avec tables ayant pavé en céramique, ou formées par de niches en maçonnerie, avec devant en menuiserie avec vitres.

Le fond de ces hottes est formé de plaques de béton, armé revêties de céramique.

Toutes les tuyeauteries sont découvertes à l'exception des conducteurs d'électricité pour l'éclairage, qui sont cachés dans les plâtrages.

Le bâtiment contient 40 000 mètres cubes.

Doświadczalna gazownia olejowa przy Zakładzie Technologji Ogólnej Organicznej Politechniki Warszawskiej

L'usine experimentale à gaz d'huile de l'Institut de Technologie Organique Générale de l'École Polytechnique de Varsovie

Prof. K. SMOLEŃSKI I Inż. St. KOWALEWSKI

Nadeszło 23 maja 1934

Od kilku lat przy Zakładzie Technologji Ogólnej Organicznej Politechniki Warszawskiej istnieje i funkcjonuje doświadczalna gazownia olejowa w półfabrycznej skali. W niniejszym artykule pragniemy podać do wiadomości szerszych kół osób, interesujących się tą dziedziną technologji chemicznej, ten fakt, jak również streścić pokrótce przebieg powstania tej doświadczalni oraz podać jej opis.

W latach 1920 — 27 wykonany został w Zakładzie Technologji Ogólnej Organicznej Politechniki Warszawskiej przez jednego z nas przy udziale licznych współpracowników szereg badań na skalę laboratoryjną nad pirogenacją ropy naftowej i jej dystylatów w celu otrzymania smoły bogatej w węglowodory aromatyczne, oraz gazu bogatego w węglowodory nienasycone. Obszerne te badania doprowadziły do dokładnego wyjaśnienia wpływu różnych czynników na takie lub inne ustosunkowanie się rozmaitych składników w produktach pirogenacji, a co za tem idzie — do ustalenia optymalnych warunków, w jakich prowadzić należy pirogenacje, aby uzyskać najlepszą wydajność tych czy innych produktów. Rezultaty tych badań częściowo zostały ogłoszone drukiem[1]), częściowo zaś oczekują bardziej sprzyjających warunków, aby mogły być podane do publicznej wiadomości.

Jednakże badania powyższe, o ile miały znaleźć zużytkowanie do przemysłowego wytwarzania gazu olejowego i smoły aromatycznej, winny były być uprzednio powtórzone w skali znacznie (około 100 razy) większej, aniżeli to było wykonane w doświadczeniach laboratoryjnych. W związku z tem powstała myśl stworzenia przy Zakładzie Technologji Ogólnej Organicznej Politechniki Warszawskiej doświadczalnej aparatury o skali półfabrycznej, na której mogłoby być wykonane sprawdzenie wyników badań nad pirogenacją ropy. Prócz tego inicjatorowi budowy doświadczalnej gazowni olejowej przyświecała ogólniejsza myśl stworzenia typowej instalacji do ruchu ciągłego, która mogłaby być zużytkowana nietylko do pirogenacji ropy naftowej, lecz także do badań na półfabryczną skalę nad szeregiem innych analogicznych reakcyj, zachodzących pod zwykłem ciśnieniem, w obecności katalizatorów lub bez nich, przy działaniu wysokich temperatur na gazowe lub znajdujące się w stanie pary organiczne substraty. Wreszcie niemałą rolę odegrały względy dydaktyczne, mianowicie chęć stworzenia półfabrycznego warsztatu pracy, na którym obsługujący go studenci Politechniki zaznajamialiby się z aparatami, małemi coprawda, lecz bądź co bądź typu fabrycznego, i uczyli się, pracując na nich, tych licznych czynności fabrycznych, z któremi nie mają możności zetknąć się w zwykłych pracowniach Politechniki, nabywając w rezultacie tej tak cennej dla technologa wiedzy praktycznej, której nie jest w stanie dać im uczelnia, nie posiadająca podobnych półfabrycznych urządzeń.

Myśl stworzenia doświadczalnej gazowni olejowej, rzucona przez prof. K. Smoleńskiego już w 1924 r., znalazła oddźwięk w ówczesnym Departamencie Przemysłu Wojennego MS.Wojsk. oraz w Departamencie Nauki i Szkół Wyższych Minist. Wyznań Relig. i Oświecenia Publ. Dzięki poparciu osób, zajmujących wówczas kierownicze stanowiska w wymienionych władzach, a — mianowicie Szefa Dep. Przem. Wojen. MSWojsk., p. gen. A. Litwinowicza, Szefa Wydz. Chemicznego w tymże Departamencie p. ppłk. K. Moniuszki, Dyrektora Depart. Nauki i Szkół Wyższ. M. W. R. i O. P. p. Stanisława Michalskiego i Naczelnika Wydz. Nauki tegoż Departamentu p. L. Buszkowskiego, — już w 1925 r. udało się uzyskać środki pieniężne, pozwalające na zapoczątkowanie budowy gazowni, dalsze zaś subsydjowanie w następnych latach przez wymienione Ministerstwa umożliwiło doprowadzenie podjętego dzieła do pomyślnego końca. Także Dyrekcja Gazowni Miejskiej w Warszawie okazała zainteresowanie budową doświadczalnej gazowni olejowej i na skutek poparcia tej sprawy przez p. Dyrektora Cz. Świerczewskiego przyznała pewien zasiłek pieniężny na ten cel. Wszystkim tym osobom, którym Zakład Technologji Ogólnej Organicznej Politechniki Warszawskiej zawdzięcza posiadanie doświadczalnej gazowni olejowej, składamy na tem miejscu serdeczne i głębokie podziękowanie.

Zapewniwszy podstawy finansowe budowie doświadczalni, rozpoczęliśmy zbieranie ofert na wykonanie aparatury tejże. Z firm krajowych żadna nie posiadała niezbędnego doświadczenia w projektowaniu i wykonywaniu tego rodzaju zespołu aparatów. Z zagranicznych oferty złożyły: specjalistka w dzie-

[1]) K. Smoleński, Badania nad pirogenacją ropy naftowej. Przemysł Chem., 5, 201 i 237 (1921) oraz 6, 251 i 281 (1922).

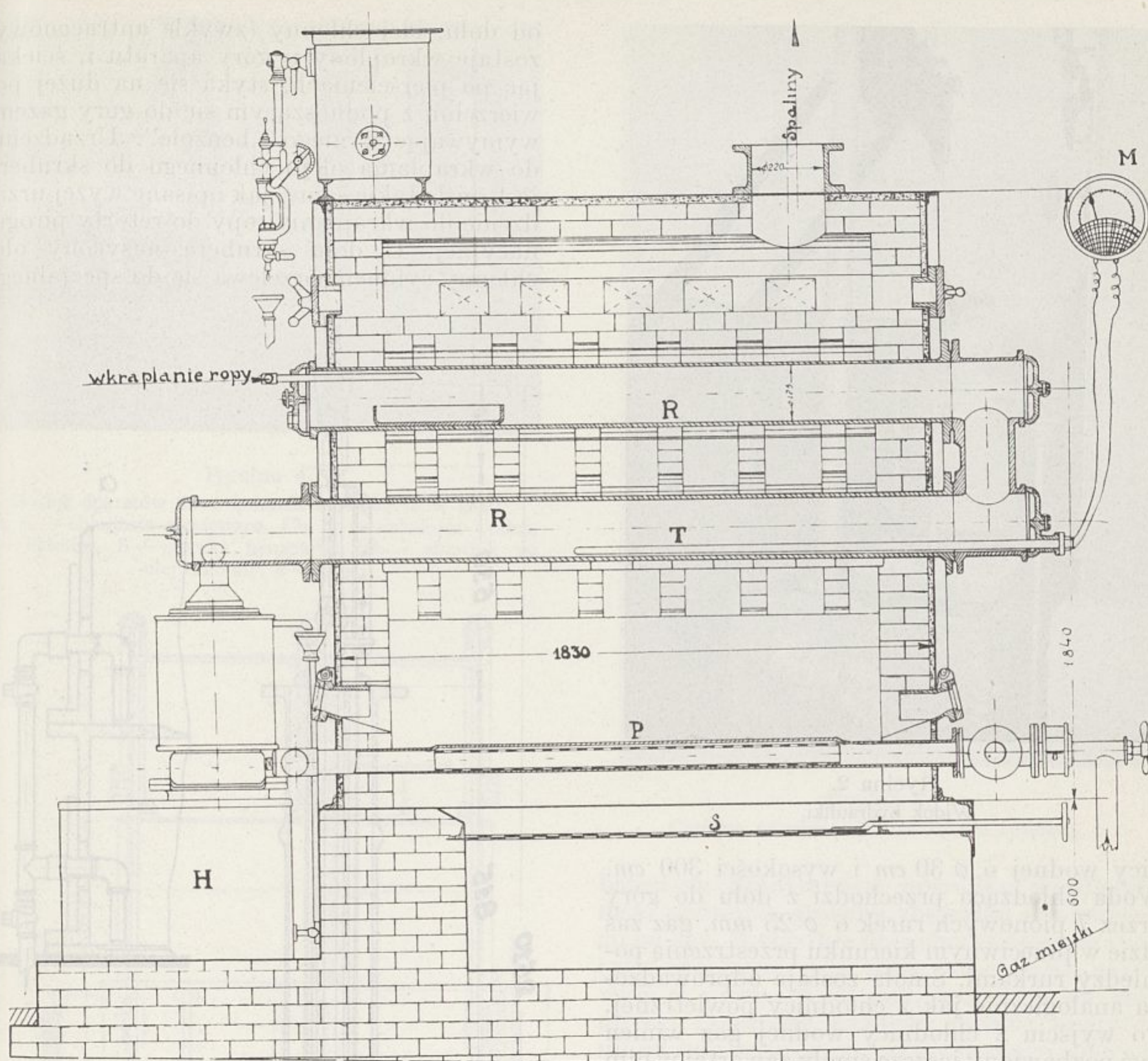
dzinie budowy gazowni olejowych, firma Julius Pintsch w Berlinie oraz Towarzystwo Akcyjne dawniej Zakłady Skody w Pilznie (Czechosłowacja). Oferta tego ostatniego okazała się korzystniejsza i jemu też zostało udzielone zamówienie, z tem zastrzeżeniem, że część aparatów wykonana być winna w Polsce na zasadzie rysunków Zakładów Skody. W końcu 1927 r. zamówione aparaty dostarczono do Politechniki. W międzyczasie należało zakrzątnąć się około przygotowania odpowiedniego lokalu na doświadczalną gazownię. Wydział Chemiczny Polit. Warsz. już w 1925 r. oddał do dyspożycji Zakładu Techn. Og. Organ. na pomieszczenie doświadczalnych instalacyj o półfabrycznej skali piętrową halę na parterze gmachu Chemji o wymiarach 14 × 5,5 × 7 *m*. Halę tę trzeba było przebudować i przystosować do jej nowego przeznaczenia. Chodziło przedewszystkiem o przegrodzenie jej ścianą na dwie niekomunikujące się z sobą ze względu na bezpieczeństwo ogniowe części: jedna miała pomieścić piecownię, druga zaś aparatownię łącznie z instalacją do sprężania gazu. Prócz tego trzeba było wykonać w tejże hali strop żelbetowy do ustawienia pieca retortowego, z tegoż materjału płytę pod aparaty wieżowe, oraz w wewnętrznem podwórzu gmachu chemji fundament żelbetowy pod zbiornik gazu. Przeróbki te zostały uskutecznione wiosną i latem 1928 r. kosztem około 10.000 zł.

Następnie trzeba było w tak przebudowanym lokalu gazowni przeprowadzić instalacje wodociągową, kanalizacyjną, parową, gazową i elektryczną (do oświetlenia i siły), przystosowując to wszystko do projektowanego rozmieszczenia aparatów.

Wreszcie w kwietniu 1930 r. przystąpiono do montażu samej aparatury gazowni. Montaż ten wykonany został (również jak i same aparaty) przez Tow. Akc. dawniej Zakłady Skody w Pilznie, które specjalnie wydelegowało w tym celu do Warszawy swego montera. Ten ostatni przy pomocy kilku miejscowych ślusarzy w przeciągu dwu miesięcy zmontował całkowicie gazownię, za wyjątkiem obmurowania pieca retortowego cegłą szamotową, które wykonała warszawska firma Inż. . Cieszewski. Po ukończeniu montażu nastąpił okres wypróbowania początkowo poszczególnych aparatów, potem zaś całej gazowni. Niejedno trzeba było zmienić, przerobić, udoskonalić, zanim wreszcie osiągnięto sprawne działanie całości. Dużą pomoc przy tem okazali studenci Politechniki (dziś już inżynierowie-chemicy) pp. Malecki, Böhm, Dzięciołowski, Racki i Jabłoński, którym pracę przy uruchomianiu gazowni zaliczono jako specjalne ćwiczenia z technologji gazownictwa.

Latem r. z. uzupełniono aparaturę gazowni aparatem dystylacyjnym do wydystylowania z oleju chłonnego wymytych z gazu „benzoli" oraz agitatorem do rafinowania tych ostatnich kwasem siarkowym. Oba te aparaty wykonała firma H. Koetz Nast. w Mikołowie (G. Śl.).

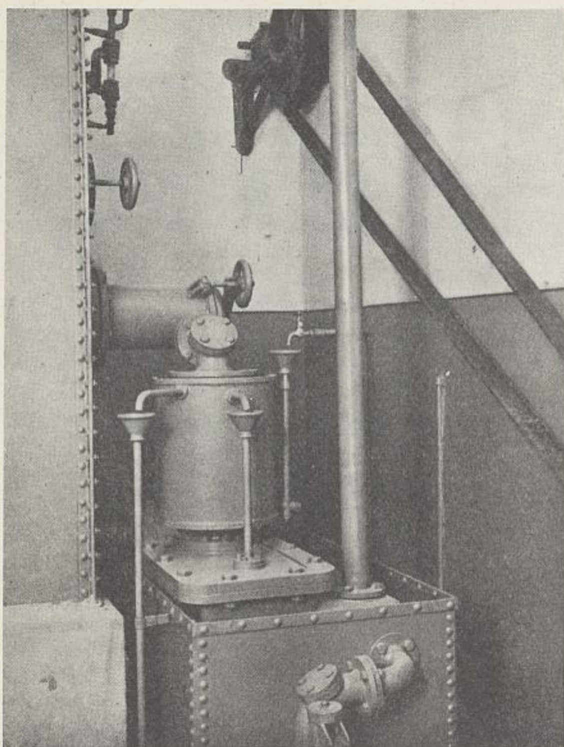
W swojej dzisiejszej postaci gazownia przedstawia się jako następuje. Centralny punkt gazowni stanowi piec retortowy (rycina 1) o wymiarach 244 × 183 × 73 *cm*, wymurowany z cegły szamotowej i ochroniony z zewnątrz ze wszystkich stron płaszczem z blachy żelaznej. Posiada on dwie połączone z sobą szeregowo poziome retorty żeliwne o wewnętrznej ⌀ 175 *mm* i długości 1960 *mm* każda, z zewnątrz poaluminiowane, wewnątrz pocynowane, położone jedna nad drugą, zaopatrzone u wszystkich wylotów w hermetycznie zamykane drzwiczki. Retorty te ogrzewane są gazem miejskim za pomocą wspólnego palnika w kształcie podziurkowanej poziomej rury o mniej więcej tej samej długości, co i retorty, położonego pod dolną retortą równolegle do jej osi. Przed wejściem do palnika gaz miejski przechodzi przez dyszę, zasysającą powietrze, i bęben, w którym gaz miesza się z powietrzem, zaopatrzony w urządzenie do regulowania ilości tego ostatniego, wszystko na wzór zwykłego palnika Bunsena. Prócz tego powietrze może być doprowadzone od dołu wprost do płomieni palnika, przyczem dopływ powietrza jest regulowany za pomocą zasuwy. Spaliny, uchodzące z pieca, odprowadzane są pochyłą blaszaną rurą do ustawionego w wewnętrznem podwórzu Gmachu Chemji komina z rur żelaznych o średnicy 125 *mm* i wysokości 19 *m*, który wytwarza niezbędny ciąg i wyprowadza spaliny aż ponad dach gmachu. Temperatura, w której zachodzi pirogenacja, mierzona jest za pomocą termopary niklowo-niklowo-chromowej o długości 130 *cm* w ochronie ceramicznej, wstawianej przez sztuciec w drzwiczkach dolnej retorty do wnętrza tej ostatniej i połączonej za pomocą drutów kompensacyjnych z miliwoltomierzem, zeskalowanym odrazu w stopniach C. W górnej retorcie, ogrzewanej spalinami, które oddały już część swego ciepła dolnej retorcie, panuje temperatura niższa, niż w tej ostatniej. Poddawana pirogenacji ropa wprowadzana jest za pomocą syfonu do górnej retorty, ulega tu odparowaniu i początkowemu rozkładowi i przechodzi do dolnej retorty, trafia tu do strefy maksymalnego żaru i pirogenuje się ostatecznie, poczem produkty pirogenacji opuszczają retorty, przechodząc do dalszych aparatów. Do syfonu, zasilającego retorty, ropę doprowadza się w następujący sposób. Z beczek pompuje się ją za pomocą ręcznej pompy skrzydłowej do zbiornika o użytecznej pojemności 100 *l*, zawieszonego wysoko ponad piecem retorto-



Rycina 1.
Piec retortowy.
RR — retorty, P — palnik gazowy, S — zasuwa, H — hydraulika, T — termopara, M — miliwoltomierz.

wym. Ze zbiornika tego własnym ciężarem ropa spływa do niżej położonego mniejszego zbiorniczka (o użytecznej pojemności 40 *l*), zaopatrzonego w pływak, który odcina dopływ ropy z górnego zbiornika do dolnego z chwilą, gdy w tym ostatnim ciecz osiągnie pewien poziom. Z dolnego zbiornika ropa zostaje wkroplona do retorty pirogenacyjnej poprzez kran, zaopatrzony w skalę, pozwalający na subtelne regulowanie szybkości przepływu cieczy. Ponieważ pływak utrzymuje w dolnym zbiorniku stały poziom ropy, przeto szybkość wkraplania tejże do retorty przy nastawieniu kranu regulacyjnego na daną podziałkę skali pozostaje stale ta sama.

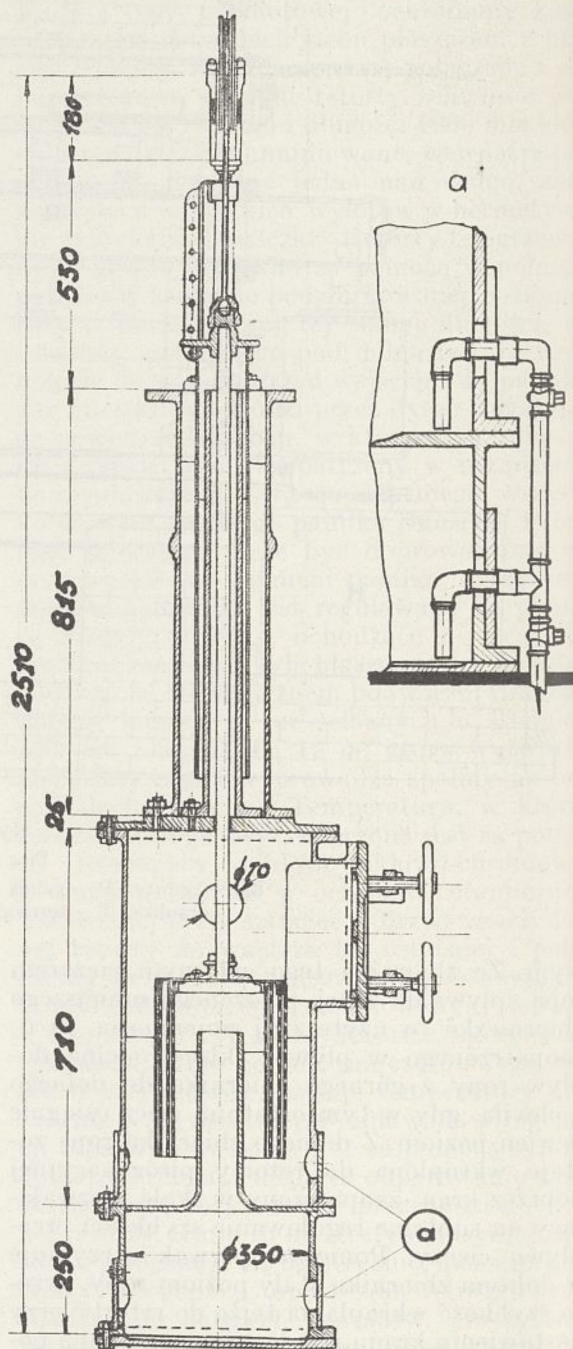
Po wyjściu z retorty produkty pirogenażji przechodzą do hydrauliki (rycina 2). Jest to celazna skrzynia o wymiarach 55×55×40 *cm*, wypełniona do przelewu wodą, wytwarzającą zamknięcie hydrauliczne dla retort, odcinające je od dalszej aparatury. Skrzynia ta umieszczona jest w drugiej, większej, która może być wypełniona wodą, chłodzącą przeponowo zawartość hydrauliki. W ten sposób ta ostatnia pełni także funkcje pierwszej chłodnicy, studzącej gaz i skraplającej najcięższą smołę. Za hydrauliką gaz trafia do chłodnicy powietrznej, składającej się z dwuch zamkniętych współśrodkowych cylindrów o ∅ 30/20 *cm* i wysokości 300 *cm*. Pierścieniową przestrzenią tej chłodnicy zgóry na dół idzie gaz, stygnąc dalej i wydzielając skroploną lżejszą smołę, która odpływa do odbieralników w sposób ciągły przez syfon w dnie chłodnicy. Gaz zostaje ostatecznie schłodzony w następującej dalej cylindrycznej chłod-



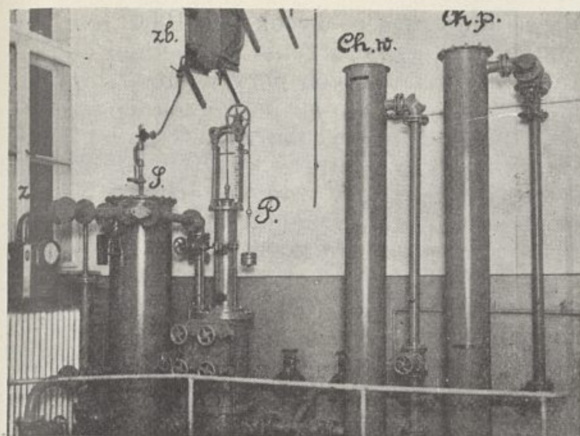
Rycina 2.
Widok hydrauliki.

nicy wodnej o ∅ 30 *cm* i wysokości 300 *cm*. Woda chłodząca przechodzi z dołu do góry przez 7 pionowych rurek o ∅ 25 *mm*, gaz zaś idzie w przeciwnym kierunku przestrzenią pomiędzy rurkami. Smoła zostaje odprowadzona analogicznie jak z chłodnicy powietrznej. Po wyjściu z chłodnicy wodnej gaz winien być pozbawiony jeszcze smoły zawartej w nim w postaci mgły (zawieszonych drobnych kropelek). Zachodzi to w odsmalaczu systemu Pelouze'a (rycina 3), analogicznym do aparatów tego typu, używanych w gazowniach węglowych, lecz oczywiście odpowiednio mniejszym (wymiary na rysunku). Odsmalacz ten posiada różnicowy manometr wodny, którego wskazania świadczą o stopniu zasklepienia sit smołą, oraz zakończone lejkami krany kontrolne, połączone jeden z przestrzenią przed sitami, drugi za niemi. Pozwalają one przekonać się o dokładności działania odsmalacza przez porównanie smolistej plamy, wytwarzanej w jednym i w drugim wypadku przez gaz, uchodzący przez kran i lejek, na przytkniętej do tego ostatniego bibule.

Za Pelouzem znajduje się płóczka (skruber) do wymywania za pomocą oleju chłonnego ,,benzoli", zawartych w gazie w postaci pary. Jest to cylindryczny aparat wieżowy o wysokości 3 *m* i ∅ 50 *cm*, wypełniony prawie całkowicie blaszanemi pierścieniami Raschiga, spoczywającemi na sicie, umieszczonem cokolwiek wyżej dna aparatu. Gaz wchodzi od dołu, olej chłonny (zwykle antracenowy) zostaje wkroplony u góry aparatu i, ściekając po pierścieniach, styka się na dużej powierzchni z podnoszącym się do góry gazem, wymywając z niego ,,benzole". Urządzenie do wkraplania oleju chłonnego do skrubera jest ściśle takie same, jak opisane wyżej urządzenie do wkraplania ropy do retorty pirogenacyjnej. U dołu skrubera nasycony olej chłonny syfonem przelewa się do specjalnego

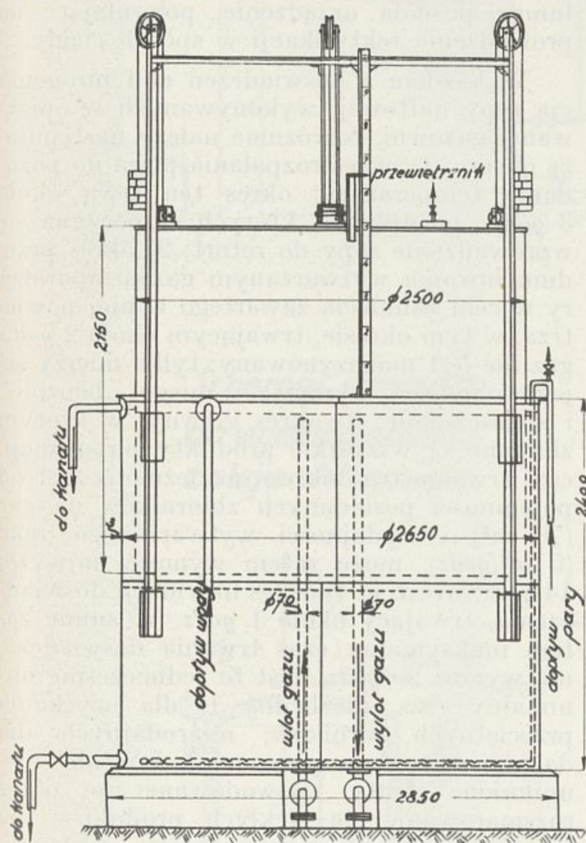


Rycina 3.
Aparat Pelouze'a.
Szczegół *a*: spusty wody ze średniej i dolnej komory aparatu.



Rycina 4.

Widok aparatów do chłodzenia i oczyszczania gazu. Ch. p. — chłodnica powietrzna, Ch. w. — chłodnica wodna, P — Pelouze, S — płóczka benzolowa, zb. — zbiornik na olej chłonny, z — zegar

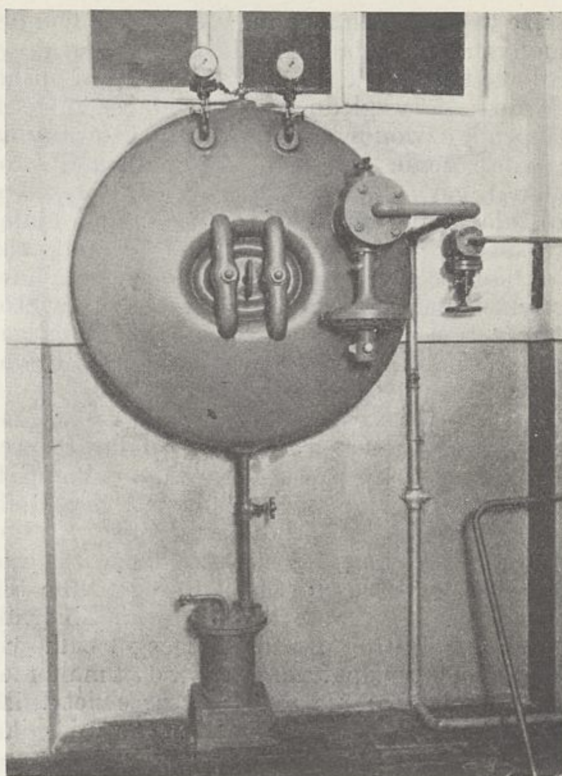


Rycina 5.

Zbiornik na gaz.

zbiornika, a z tego do balonów lub beczek. Opisane aparaty wieżowe uwidocznione są na rycinie 4.

Po wyjściu z płóczki benzolowej gaz przechodzi przez wypełniony olejem dwudziestopłomienny zegar, który mierzy objętość wytworzonego gazu. Następnie ten ostatni podziemnym rurociągiem idzie do ustawionego na żel-



Rycina 6.

Czołowa ścianka zbiornika na gaz sprężony.

betowym fundamencie pośrodku wewnętrznego podwórza gmachu zbiornika dźwonowego na gaz. Wszystkie dotychczas opisane aparaty połączone są z sobą rurociągiem gazowym o wewn. ⌀ 70 *mm*, łączonym na kołnierze. Pomiędzy każdemi dwoma aparatami na łączącym je odcinku rurociągu umieszczony jest kranik kontrolny, pozwalający w danem miejscu pobierać próbki gazu do analizy, przyłączać manometr wodny celem mierzenia ciśnienia gazu i oporów aparatów i t. p. Każdy aparat posiada tak zwaną „mijankę" czyli dodatkowy rurociąg, zaopatrzony w odpowiednich miejscach w wentyle, pozwalający przez odpowiednie nastawienie tych ostatnich wyłączyć w razie potrzeby dany aparat bez przerywania biegu gazowni.

Wobec małej zawartości siarki w ropie naftowej gazownia nie posiada skrzyń do suchego oczyszczania gazu od siarkowodoru.

Wspomniany wyżej zbiornik na gaz (rycina 5) o pojemności użytecznej 10 m^3 posiada dzwon częściowo zrównoważony przeciwwagami, co pozwala na regulowanie wytwarzanego przez zbiornik ciśnienia gazu; przeciętnie wynosi ono około 100 *mm* słupa wody. Zbiornik posiada przewietrznik, przewody doprowadzające i odprowadzające gaz, doprowadzające wodę, przelew i spust tejże oraz przewód parowy do wprowadzania za pomocą bełkotki pary do wody w celu ogrzewania

tejże w okresie zimowym. Wentyle na wymienionych przewodach znajdują się w aparatowni, skąd zbiornik może być wygodnie obsługiwany. Ze względu na oszczędność miejsca zbiornik dzwonowy został zaprojektowany na pomieszczenie zaledwie dwugodzinnej produkcji gazu, natomiast aparatura gazowni została zaopatrzona w sprężarkę, pozwalającą sprężać wytworzony gaz do 15 *atm*, oraz w zbiornik gazu, sprężonego do wymienionego ciśnienia, o pojemności wodnej 4 m^3, w którym zatem można zamagazynować 60 m^3 gazu. Przy takiem urządzeniu zbiornik dzwonowy służy jedynie do wyrównywania ciśnienia w aparaturze oraz do zbierania wytwarzanego gazu w razie przerwy w działaniu sprężarki. Sprężarka, dwustopniowa, o cylindrach chłodzonych wodą, poruszana jest przez silnik elektryczny na prąd stały o mocy 2,5 konia mechanicznego. Sprężarka może zasysać gaz albo ze zbiornika dzwonowego, albo też bezpośrednio z rurociągu gazowni. Zbiornik gazu sprężonego, kształtu leżącego, całkowicie spawany, zaopatrzony jest w dwa manometry, wentyl bezpieczeństwa, przewietrznik, wentyl redukcyjny do pobierania ze zbiornika gazu pod niskiem ciśnieniem oraz garnek, pozwalający odprowadzać ciekłe węglowodory, jakie ewentualnie mogłyby skroplić się ze sprężonego gazu.

Ze względu na oszczędność miejsca zbiornik ten wmurowany jest w zewnętrzną ścianę aparatowni w ten sposób, że czołowa jego ścianka z armaturą znajduje się wewnątrz pomieszczenia aparatowni, zaś główna część zbiornika w wewnętrznem podwórzu gmachu.

Zamierzone jest uzupełnienie aparatury gazowni urządzeniem do pochłaniania zawartych w gazie ,,benzoli" za pomocą węgla aktywowanego oraz elektrycznym odsmalaczem gazu systemu Cottrell-Möllera.

Do przerobu otrzymywanych przy pirogenacji ropy naftowej ciekłych produktów, smoły i nasyconego ,,benzolami" oleju chłonnego oraz uzyskiwanego z nich oleju lekkiego, gazownia posiada dwa kotły dystylacyjne (jeden, o pojemności użytecznej 60 litrów, używany jest do dystylacji smoły, drugi o takiejże pojemności 180 *l* — do oleju chłonnego) oraz miedzianą kolumnę rektyfikacyjną. Oba kotły dystylacyjne (patrz tablica I) mogą być ogrzewane, albo ogniowo, za pomocą pierścieniowych palników gazowych, albo przeponowo parą wodną przepuszczaną przez wężownicę, albo wreszcie bezpośrednio parą przegrzaną, wprowadzaną do cieczy za pomocą bełkotek. Kocioł do dystylacji oleju chłonnego posiada nastawioną kolumienkę rektyfikacyjną wysokości 500 *mm*, wypełnioną pierścieniami Raschiga, pracującą równocześnie jako deflegmator. Do skraplania dystylatów służy wspólna dla obu kotłów miedziana chłodnica rurkowa o wysokości 1000 *mm* i ⌀ 200 *mm*. Do wytwarzania niezbędnej do aparatów dystylacyjnych pary wodnej służy kociołek parowy o 0,5 m^2 powierzchni ogrzewalnej i 5 *atm* ciśnienia roboczego, wyrobu fabryki Lequeux w Paryżu, ogrzewany gazem. Przegrzewanie pary wodnej zachodzi w przegrzewaczu o praktycznej konstrukcji, wyrobu firmy Andreas Hofer w Mülheim-Ruhr; przyrząd ten składa się z wężownicy odlanej w bloku aluminjowym, ogrzewanym palnikiem gazowym.

Miedziana kolumna rektyfikacyjna służy do otrzymywania węglowodorów o dużym stopniu czystości; składa się ona z kociołka pojemności użytecznej około 7 *l*, właściwej kolumny wysokości 3000 *mm* i ⌀ wewn. 50 *mm*, całkowicie wypełnionej drobnemi miedzianemi pierścionkami Raschiga i z zewnątrz dokładnie otulonej korkiem, wreszcie z wodnego deflegmatora i chłodnicy-skraplacza. Kolumna posiada urządzenie, pozwalające na prowadzenie rektyfikacji w sposób ciągły.

W każdem z doświadczeń nad pirogenacją ropy naftowej, wykonywanych w opisywanej gazowni, rozróżniać należy następujące okresy: 1) okres rozpalania pieca do pożądanej temperatury; okres ten trwa około 3 *godz*, po upływie których rozpoczyna się wprowadzanie ropy do retort; 2) okres przedmuchiwania wytwarzanym gazem aparatury w celu usunięcia zawartego w niej powietrza; w tym okresie, trwającym około 2 *godz*, gaz nie jest magazynowany, tylko mierzy się jego objętość, wymywa z niego ,,benzole" i zbiera smołę; 3) okres główny, w którym zbierane są wszystkie produkty pirogenacji; czas trwania tego okresu uzależniony jest od pojemności posiadanych zbiorników na gaz (70 m^3) i wydajności wytwarzanego gazu (5 $m^3/godz$), może zatem wynosić najwyżej 14 *godz*; wreszcie 4) okres likwidacji doświadczenia, trwający około 1 *godz*. W sumie zatem maksymalny czas trwania doświadczenia wynosi 20 *godz*. Jest to jednocześnie minimalny czas, niezbędny 1) dla uzyskania przeciętnych wyników, miarodajnych dla danych warunków pirogenacji, i 2) aby nieuniknione straty, spowodowane np. przez rozsmarowanie się ciekłych produktów po ściankach aparatów i rurociągu, rozłożyły się w bilansie materjalnym doświadczenia na dostatecznie dużą ilość przerobionego surowca. Taki czas trwania doświadczenia czyni koniecznem posiadanie dwu zmian obsługi gazowni, składających się z trzech ludzi każda (jeden do obsługi piecowni, jeden do aparatowni i jeden kierujący doświadczeniem oraz uzgadniający pracę pozostałych). Do obowiązków obsługi, poza kontrolowaniem działania poszczególnych aparatów i usuwaniem ewentualnych zakłóceń prawidłowego biegu gazowni,

Tablica I

Schemat doświadczalnej gazowni olejowej

Zakładu Techn. Og. Org. i Techn. Węglowod. Politechniki Warszawskiej.

zbiorniki na ropę

piec retortowy

komin

mV

hydraulika

chłodn. powietrz.

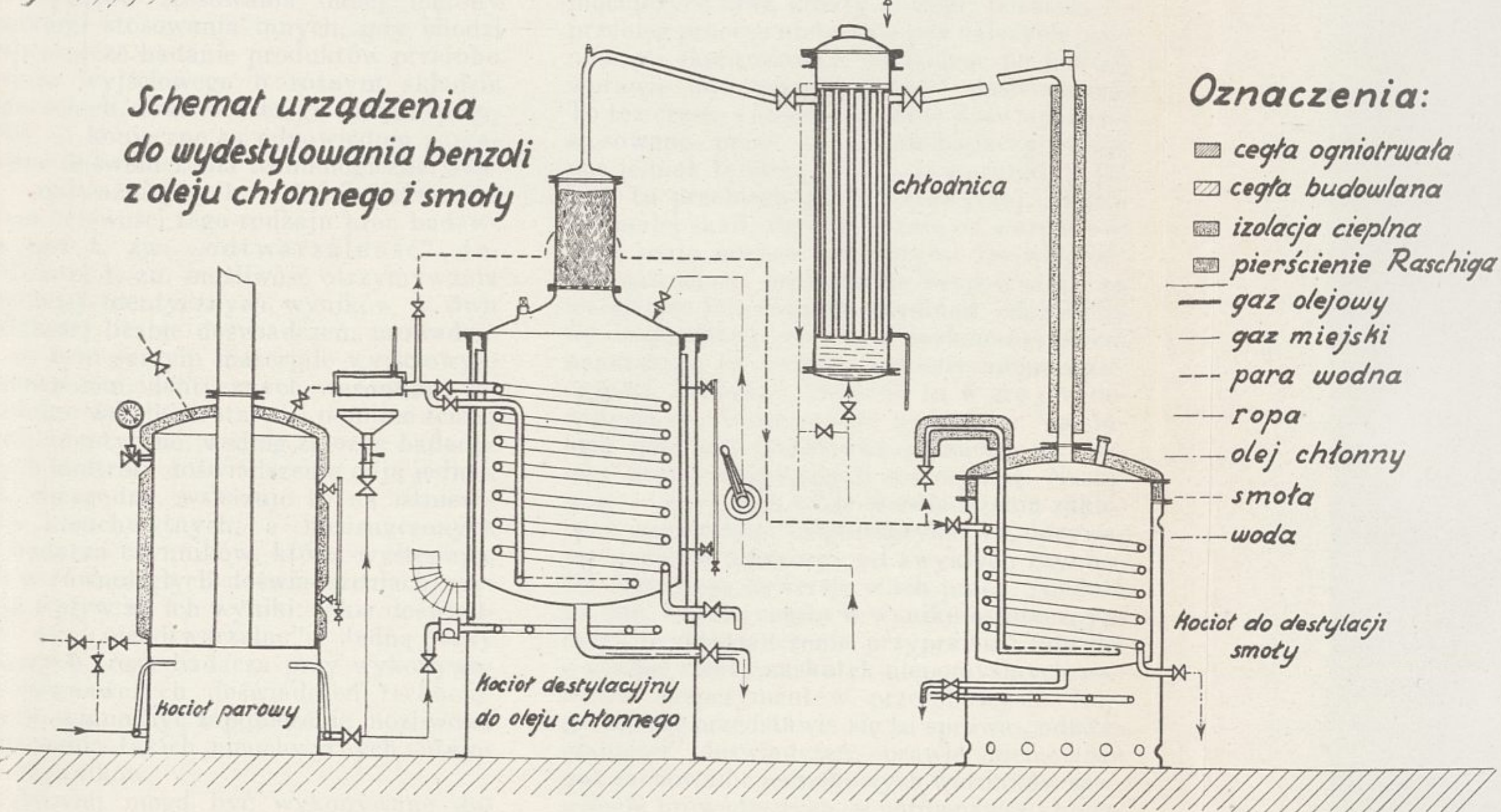
chłodn. wodn.

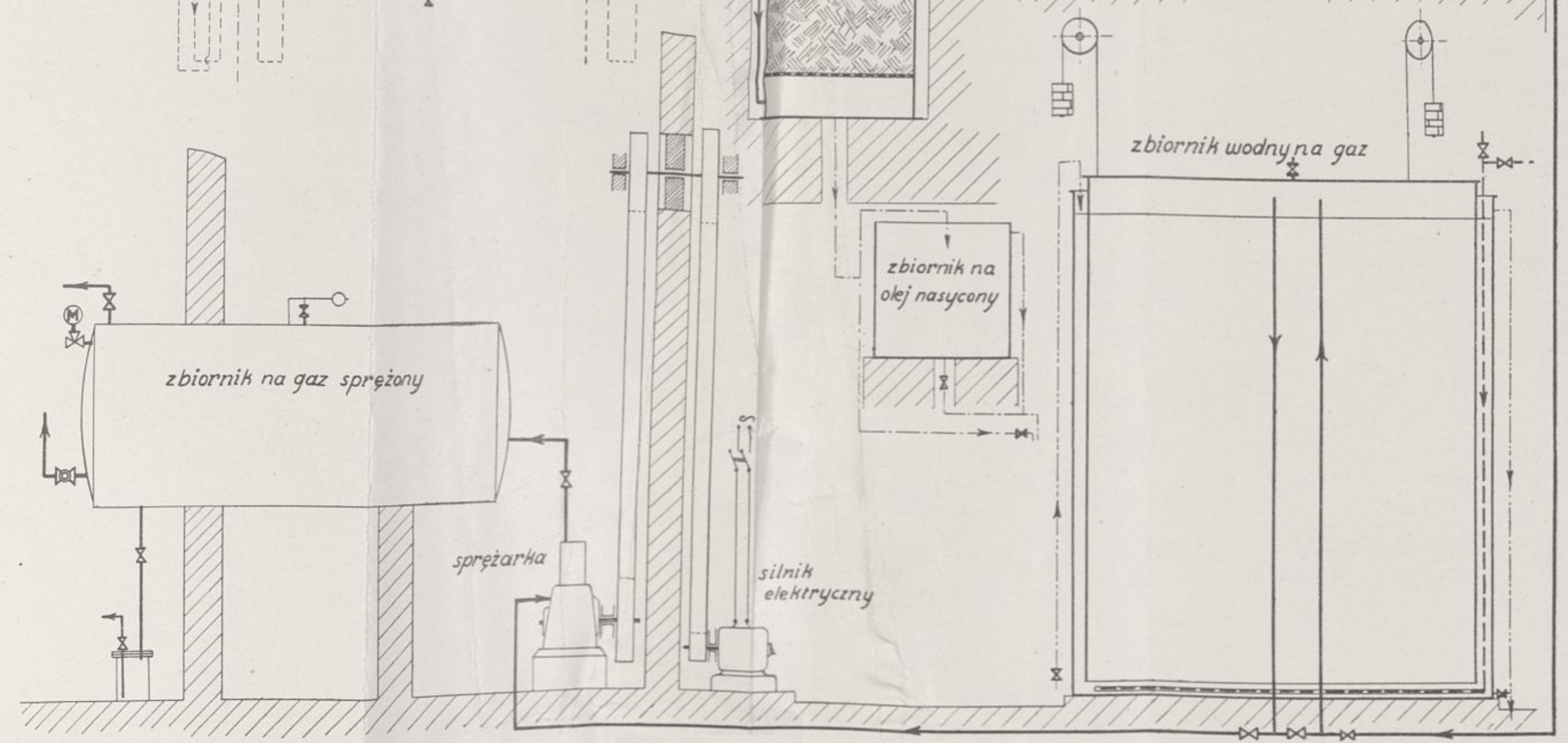
odsmalacz Pelouze'a

płóczka benzolowa

zbiorniki na olej chłonny

gazomierz





należy perjodyczne badanie produktów pirogenacji, np. oznaczanie ciężaru właściwego wytwarzanego gazu, pobieranie próbek tegoż do szczegółowej analizy i t. p., oraz prowadzenie dokładnego dziennika doświadczenia, polegającego na zapisywaniu co pół godziny wskazań wszystkich aparatów pomiarowych gazowni (temperatury w retorcie, ciśnienia gazu, szybkości wkraplania ropy do retort i oleju chłonnego na płóczkę benzolową, objętości wytwarzanego gazu i t. p.).

W wyżej opisanej gazowni od początku jej istnienia wykonany już został szereg doświadczeń, który wykazał całkowitą jej przydatność do zamierzonych celów, oraz potwierdził pożytek zarówno naukowo-badawczy, jak i dydaktyczny, przynoszony przez powołaną do życia doświadczalnię.

RÉSUMÉ.

Les auteurs donnent une description détaillée de l'usine expérimentale à gaz d'huile, installée récemment à l'Institut de Technologie Organique Générale de l'École Polytechnique de Varsovie.

Doświadczalna cukrownia w Zakładzie Technologji Węglowodanów Politechniki Warszawskiej

La sucrerie expérimentale à l'Institut de Technologie des Hydrates de Carbone de l'École Polytechnique de Varsovie

Prof. K. SMOLEŃSKI i Inż. A. SIWICKI

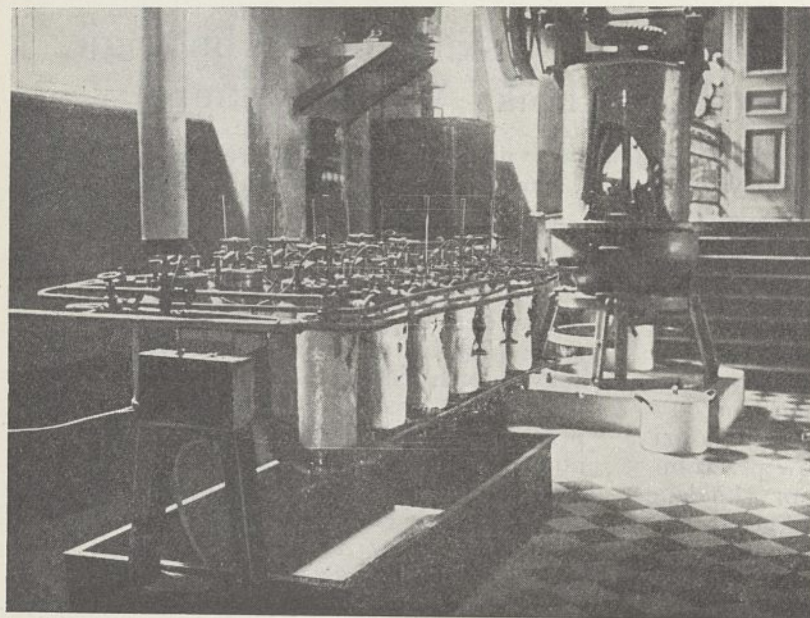
Nadeszło 27 stycznia 1934

Gdy chodzi o zbadanie nowej metody fabrykacji lub jakiejś odmiany metody już stosowanej w przemyśle chemicznym, o porównanie wyników stosowania danej metody z wynikami stosowania innych, gdy chodzi o porównawcze badanie produktów przerobu materjału wyjściowego o różnym składzie i własnościach, oraz w szeregu innych przypadków — konieczne są odpowiednio zorganizowane doświadczenia technologiczne. Jednym z najważniejszych, a koniecznym warunkiem celowości tego rodzaju prac badawczych jest t. zw. „odtwarzalność" doświadczeń, t. zn. możliwość otrzymywania najzupełniej identycznych wyników w dwu lub większej liczbie doświadczeń, prowadzonych na tym samym materjale wyjściowym z zachowaniem identycznych warunków; jeśli, pomimo wszelkich starań i pomimo ścisłej kontroli, identyczne, według założeń badacza i danych kontroli, doświadczenia dają jednak wyniki niezgodne, wskazuje to na istnienie jakichś nieuchwytnych, a nieoznaczonych przez badacza czynników, które, występując różnie w równoległych doświadczeniach, wywierają wpływ na ich wyniki: takie doświadczenia są „nieodtwarzalne". Jedną tedy z większych trosk badacza przy wykonywaniu porównawczych doświadczeń technologicznych, winno być zapobieżenie możliwości występowania takich nieuchwytnych, utajonych, czynników.

Najłatwiej mogą być wykonywane doświadczenia technologiczne wskazanego rodzaju w skali laboratoryjnej. Są one przedewszystkiem mniej kosztowne, gdyż aparatura nie jest kosztowna, niewiele też wynoszą koszty zużywanych materjałów wyjściowych i pomocniczych oraz koszty obsługi; pozatem — przebieg procesu nietrudno jest należycie opanować i skontrolować, dochodząc po pewnej wprawie do „odtwarzalności" doświadczeń. To też często i chętnie są takie doświadczenia stosowane przez techników-badaczy. Mają one jednak tę słabą stronę, iż warunki, w jakich tu przebiega proces, zazwyczaj, naskutek małej skali, zbyt się różnią od warunków, jakie mają miejsce we fabryce. Doświadczenia natomiast, prowadzone bezpośrednio na warsztacie fabrycznym, skądinąd, zdawałoby się, najbardziej celowe, w wykonaniu swem napotykają na wielkie, niekiedy nieprzezwyciężone, trudności. Wchodzi tu w grę przedewszystkiem kosztowność aparatury, częstokroć specjalnie instalowanej, znaczne są również koszty zużywanych materjałów. Następnie — powodują takie doświadczenia zakłócenie normalnego biegu fabrykacji i, odrywając personel fabryczny od zwykłych czynności, sprawiają dywersję w ich pracy. Niedość na tem, bardzo często w wyniku ostatecznym mogą te doświadczenia przyprawiać fabrykę o wielkie straty naskutek niepomyślnych wyników eksperymentów przerobowych. Najgorzej zaś przedstawia się tu sprawa „odtwarzalności" doświadczeń: prawie niemożliwe jest zachowanie jednakowych warunków równolegle prowadzonych a porównawczo badanych doświadczeń, gdyż trudne jest wyrównanie masowo zużywanego materjału wyj-

ściowego, trudne również jest zachowanie identyczności innych czynników.

Zważywszy całokształt cech, znamionujących laboratoryjne i fabryczne doświadczenia technologiczne, dochodzi się do wniosku, iż prawidłowe rozwiązanie kwestji skali technologicznych doświadczeń leży, jak to często bywa w tego rodzaju sprawach, gdzieś pośrodku, i że organizacja doświadczeń winna być następująca: 1) doświadczalny warsztat technologiczny winien być uniezależniony od fabryki, aby prowadzona na nim robota nie bruździła w pracy warsztatu fabrycznego, 2) aparatura naogół winna być zbliżona do fabrycznej i 3) skala doświadczalni winna być



Rycina 1.
Baterja dyfuzyjna i krajalnica.

o tyle duża, aby warunki przebiegu procesów były możliwie zbliżone do fabrycznych, i jednocześnie taka, by koszty instalacji i prowadzenia doświadczeń nie były zbyt wysokie, „odtwarzalność" zaś doświadczeń zapewniona. Wybranie odpowiedniej skali doświadczalni jest, jak wykazała praktyka, rzeczą nader ważną i jednocześnie niełatwą; niełatwą też jest sprawą należyte skonstruowanie poszczególnych aparatów, które bynajmniej nie mogą być minjaturową kopją fabrycznych.

W kołach naukowych przemysłu cukrowniczego zrozumienie znaczenia i potrzeby doświadczalni technologicznych w skali półfabrycznej istniało oddawna. Z europejskich krajów cukrowniczych „prymat" realizacji takiej doświadczalni należy się bodaj Rosji: w r. 1909 — 1910, mianowicie, ś. p. M. Zujew, profesor instytutu technologicznego w Charkowie, zbudował w zakładzie swym fabryczkę o zdolności przerobowej ok. 12 *q* buraków na dobę[1]); doświadczalnia ta istniała tam przez lat 20, i dokonano na niej szeregu cennych prac naukowo-badawczych. Następnie Czesi w swoim cukrowniczym instytucie badawczym w Pradze i Brnie, poczynając od r. 1921 — 22, zainstalowali szereg zespołów aparatury w różnej skali, przeznaczonych do badań nad poszczególnemi fragmentami fabrykacji cukru[2]). Wreszcie w r. 1927 zbudowano w berlińskim instytucie cukrowniczym kompletną doświadczalną cukrownię na przerób 25 *q* buraków na dobę[3]), i w ukraińskim instytucie cukrowniczym w Kijowie w roku 1930 zbudowano fabryczkę doświadczalną na przerób dobowy również 25 *q* buraków[4]).

U nas w Polsce sprawa tworzenia doświadczalni chemiczno-technologicznych napotykała na wielkie trudności — przedewszystkiem z powodu ciężkich warunków gospodarczych kraju zniszczonego przez wojnę, pozatem zaś z powodu (jak zresztą i w innych krajach) inercji i braku należytego zrozumienia doniosłości roli tego rodzaju placówek naukowych bezpośrednio zainteresowanych sferach przemysłowych. W r. 1924 z inicjatywą wystąpił prof. inż. K. Smoleński, kierownik zjednoczonych zakładów technologji ogólnej organicznej, technologji węglowodanów i analizy technicznej — na Politechnice Warszawskiej. Ze względu na wielką rolę, jaką od lat odgrywa w życiu gospodarczem Polski przemysł cukrowniczy, na pierwszy plan wysunięta została myśl zbudowania doświadczalnej cukrowni. Ponieważ wspomniany zakład dysponował odpowiedniem wolnem pomieszczeniem, zdecydowano je wykorzystać, a więc budować stację doświadczalną w Politechnice Warszawskiej. Wobec niemożności w owym czasie uzyskania na ten cel kredytów od Skarbu Państwa, wypadło zwrócić się o pomoc materjalną do sfer przemysłowych; należało też rozpropagować w odpowiednich kołach myśl o potrzebie projektowanej placów-

---

[1]) p. opis tej doświadczalni w rosyjskich „Zapiskach po sach. prom.", **42**, 626 — 656 (1912).

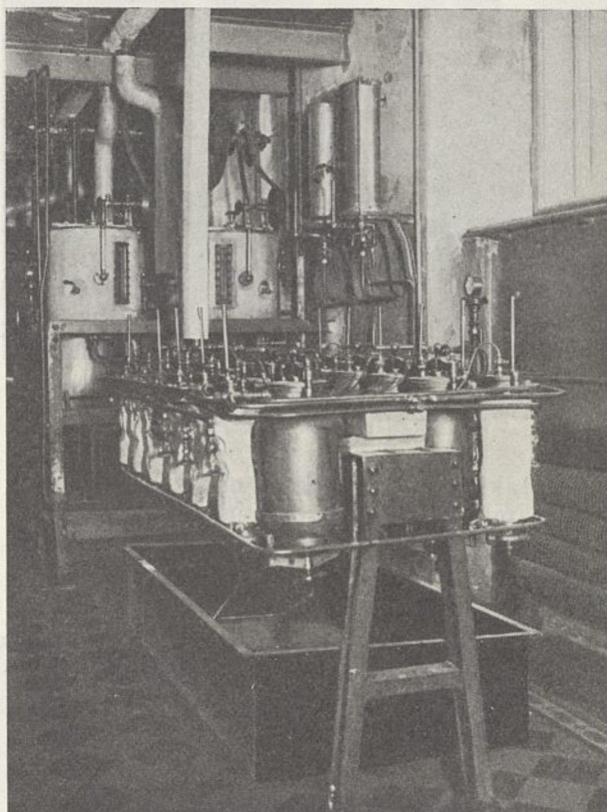
[2]) Opis tych instalacyj częściowo znajdzie czytelnik w artykule inż. A. Siwickiego, Gazeta Cukr. **58**, 447—449 (1926).

[3]) Opisana w artykule inż. A. Siwickiego, Gazeta Cukr. **64**, 525—528 (1929).

[4]) Opisana w „Nauk. Zapiskach Cukr. Promysł." (Kijów), **10**, 399 — 402 (1930).

ki naukowej. Przedewszystkiem zwrócono się do organizacji, reprezentującej zrzeszony polski przemysł cukrowniczy, — do Rady Naczelnej Polskiego Przemysłu Cukrowniczego, oraz do kilku poważniejszych firm polskich, dostarczających aparaty i maszyny cukrowniom naszym. Na konferencji, jaka się odbyła w d. 24. III. 1924 r. w pomienionym wyżej zakładzie Politechniki z udziałem przedstawicieli — Rady Naczelnej P. P. C., Tow. Akc. Bormann, Szwede i S-ka i Tow. Akc. W. Fitzner i K. Gamper, po zreferowaniu sprawy przez inicjatora — prof. K. Smoleńskiego — ustalono w zarysie projekt urządzenia fabryczki o zdolności przerobowej ok. 50 *kg* buraków na godzinę (ok. 12 *q* na dobę); obecni przedstawiciele pomienionych firm przyrzekli w ich imieniu materjalne poparcie, Rada zaś Naczelna P. P. C., doceniając znaczenie projektowanej stacji doświadczalnej, złożyła na ten cel do dyspozycji prof. Smoleńskiego w kwietniu r. 1924 sześć tysięcy złotych. Dalszą pracę nad realizacją projektu powierzył prof. K. Smoleński swemu współpracownikowi na katedrze technologji węglowodanów i wykładowcy tego przedmiotu — adj. inż. A. Siwickiemu.

Panująca w Polsce przez długie lata powojenne niepomyślna konjunktura gospodarcza, w ostatnich zaś latach formalny kryzys — ogromnie utrudniały zapoczątkowaną przez prof. Smoleńskiego akcję. O przebiegu jej podawał Zakład do wiadomości publicznej w szeregu odnośnych komunikatów, drukowanych w „Gazecie Cukrowniczej" i w innych pismach fachowych[5]), apelując każdym razem do społeczności przemysłowej o pomoc materjalną; odbitki tych komunikatów rozsyłano dyrekcjom cukrowni, zarządom fabryk maszyn i aparatów cukrowniczych i wybitnym przedstawicielom przemysłu. Myśl o potrzebie istnienia w Polsce projektowanej doświadczalni przy każdej sposobności była podnoszona przez autorów niniejszej notatki w ich publikacjach[6]); mówiono o tem na zebraniach fachowców. Lata biegły, sprawa jednak posuwała się naprzód, niestety, żółwim krokiem... Wyniki akcji, prowadzonej od r. 1924 do końca r. 1930, a więc w ciągu przeszło 6 lat — wyraźnie, lat sześciu — były w wysokim stopniu niezachęcające. Mianowicie — z zasiłków, udzielonych przez kilka instytucyj i firm, uzbierało się 14300 zł. (w czem 6000 zł. było od Rady Naczelnej P. P. C., 5000 zł. od Firmy L. Zieleniewski S. A. w Krakowie, resztę stanowiły drobniejsze zasiłki od kilku cukrowni i inne); otrzymano też do końca r. 1930 kilka darów w naturze w postaci gotowych aparatów (jak baterja dyfuzyjna — od f. Fitzner i Gamper, wyparka — od f. Bormann i Szwede) o wartości w przybliżeniu 12300 zł. Ponieważ przypuszczalna wartość całej doświadczalni obliczana była wówczas co najmniej na ok. 60000 zł., przeto brakowało nam w końcu r. 1930 jeszcze sumy co najmniej ok. 35000 zł. Nie zrażając się jednak tak rozpaczliwym stanem sprawy, zdecydowaliśmy się wówczas — jesienią



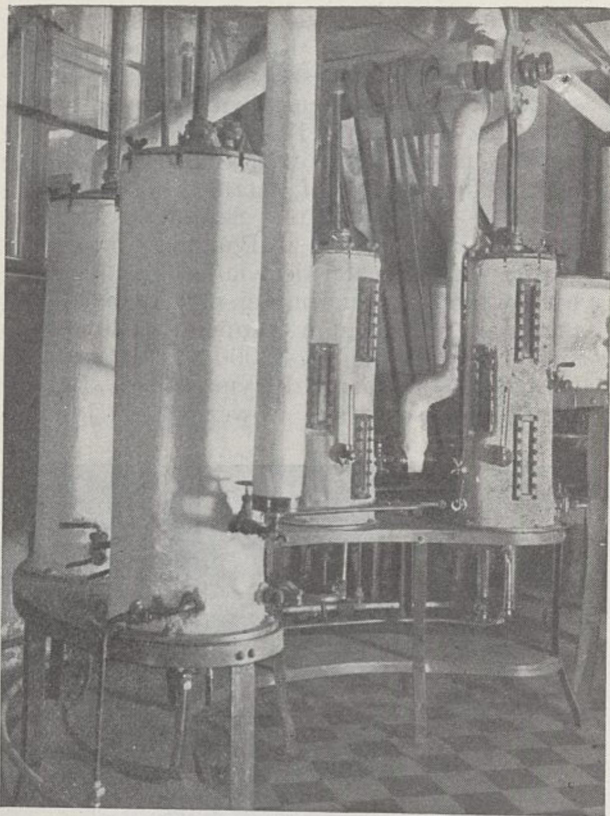
Rycina 2.
Baterja dyfuzyjna, mierniki i defekatory.

r. 1930 — na posunięcie nieco ryzykowne, lecz nie beznadziejne. Mianowicie — postanowiliśmy przystąpić do budowy swej fabryczki, z zamiarem zainstalowania narazie chociaż jej części, a więc — do wyparki włącznie, przeznaczając na ten cel, oprócz posiadanych funduszów ze źródeł postronnych, część sum, udzielanych Zakładowi naszemu ze Skarbu Państwa, jak również niektóre inne wpływy pieniężne, a to z tem wyrachowaniem, że, gdy część doświadczalni będzie już zmontowana, łatwiej można będzie skłonić do ofiarności „możnych tego świata", zdobyć pomoc materjalną sfer zainteresowanych.

---

[5]) Gazeta Cukr., **56**, 643—645 (1924); **57**, 304 (1925); **60**, 703—704 (1927); **65**, 567—572 (1929); **72**, 85—94 (1933).

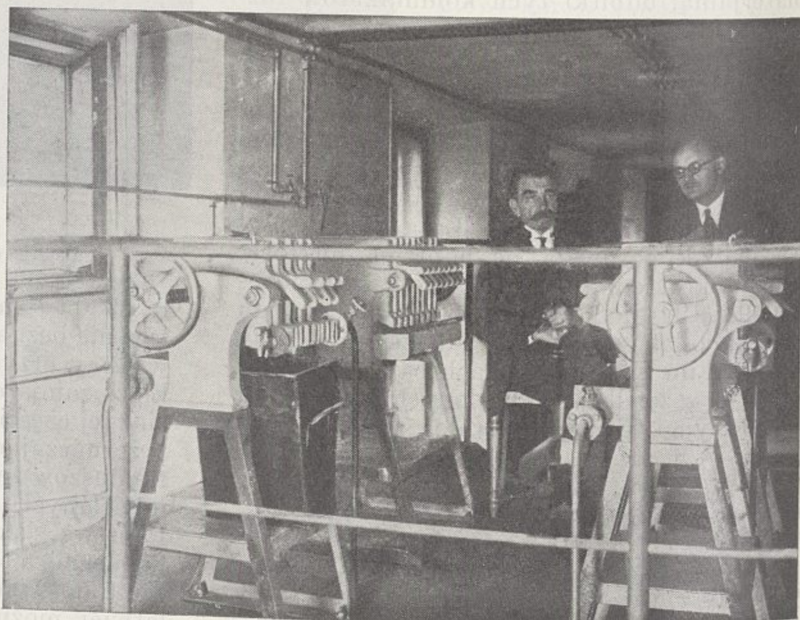
[6]) Patrz: Inż. A. Siwicki: Gazeta Cukr. **58**, 343 i następ. (1926) (w szczeg. str. 447—449); Przemysł Chem. **11**, 40—47 (1927). Prof. K. Smoleński i inż. A. Siwicki: Gazeta Cukr. **65**, 567—572 (1929); oraz prof. K. Smoleński: Prace Centr. Laborat. Cukr. 1926 — 1927 (str. 3) i 1928—1931 (srr.: XXXIV i 632—637).



Rycina 3.
Stacja I i II saturacji.

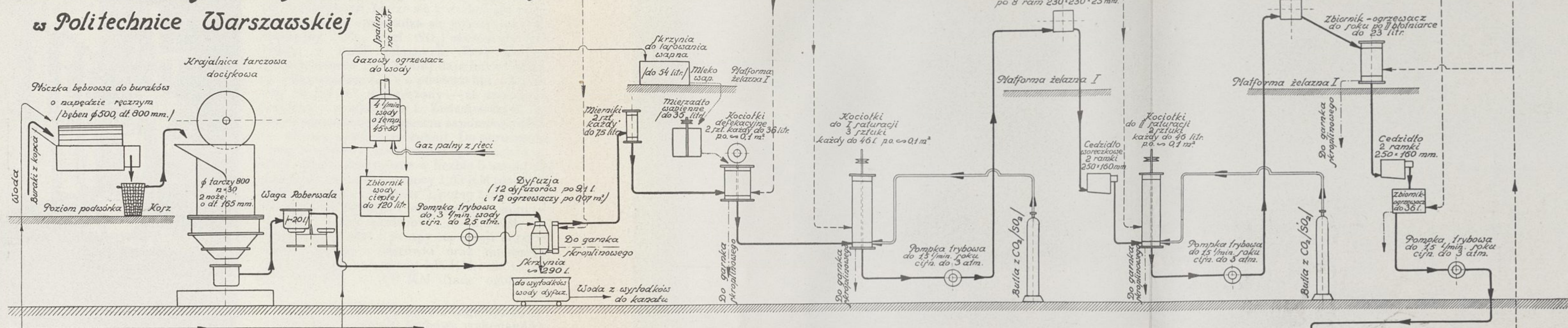
W takich oto warunkach na jesieni r. 1930 przystąpiliśmy do wykonania swego dzieła. Przy udziale technika-konstruktora firmy „Technika Gorzelnicza" p. L. Rosołowskiego opracowaliśmy roboczy projekt instalacji i w pierwszych dniach stycznia 1931 r. rozpoczęliśmy budowę. Nadmienić tu należy, iż lokal, pierwotnie przeznaczony do pomieszczenia naszej doświadczalnej cukrowni, bardzo do tego celu odpowiedni, został w międzyczasie wykorzystany do zainstalowania drugiej doświadczalni, mianowicie — doświadczalnej gazowni olejowej, na budowę której Zakład T. O. O. i T. W. uzyskał specjalne kredyty z Ministerstwa W. R. i O. P., wobec czego cukrownię wypadło umieścić w lokalu, niezbyt do danego celu nadającym się, mianowicie — w długim, o szerokości zaś tylko 3 *m*, korytarzu na parterze gmachu chemicznego Politechniki. Borykając się stale z trudnościami materjalnemi i pokonawszy szereg trudności technicznych, do początku r. 1932 zdołaliśmy wreszcie zmontować, skomunikować i zaizolować zespół aparatury poczynając od płóczki do buraków aż do wyparki włącznie i w okresie styczeń — marzec 1932 r. przeprowadziliśmy z udziałem studentów naszych, specjalizujących się z cukrownictwa, kilka pierwszych prób przerobu buraków. Wyniki ich wypadły naogół pomyślnie.

Co do dalszego poparcia materjalnego ze strony sfer przemysłowych, na które w końcu r. 1930 jeszcze liczyliśmy, to wobec pogłębiającego się u nas kryzysu gospodarczego nasza nadzieja na tę pomoc prawie całkiem, rzec można, zawiodła: jedynie, dzięki poparciu p. dr. St. Grzybowskiego, wice-administratora Warszawskiego Towarzystwa Fabryk Cukru, otrzymaliśmy w sierpniu 1932 r. w darze od Dyrekcji Cukrowni i Rafinerji „Dobrzelin" żelazną platformę ze schodami w postaci gotowej do zmontowania (przeznaczoną do zainstalowania na niej niektórych aparatów, tworzących końcowe stacje fabrykacji), o wartości ok. 1600 zł., oraz w r. 1931 i 1932 od Firmy „Orłorog" w Warszawie — materjały otulinowe o wartości ok. 400 zł. Dzięki jednak wysoce życzliwemu stanowisku Zarządu Instytutu Przemysłu Cukrowniczego w Polsce udało się nam wypożyczyć od Wydziału Chemiczno-Technologicznego Instytutu (Centralnego Laboratorjum Cukrowniczego) kilka przezeń w międzyczasie nabytych aparatów w skali półfabrycznej, z prawem korzystania z nich przez czas jakiś w naszej doświadczalni, jako to: warnik, mieszadło



Rycina 4.
Błotniarki do soku po I i II saturacji.

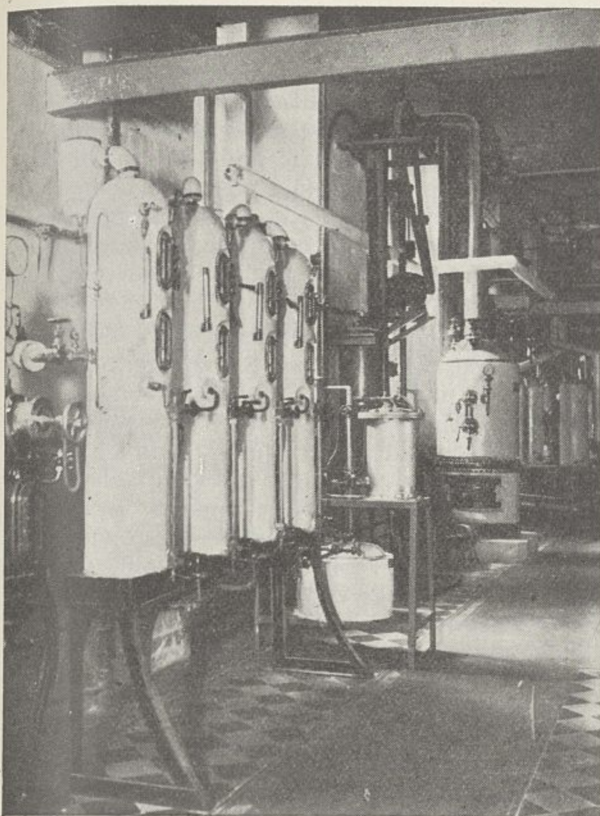
Schemat aparatury Cukrowniczej Stacji Doświadczalnej w Politechnice Warszawskiej



Aparaty i poziomy ich ustawienia w skali 1:20

Znakowanie:

- Podłoga
- Buraki i produkty
- Woda
- Skropliny
- Para i opary
- Gazy „amonjakalne”
- Gaz saturacyjny
- Gaz palny



Rycina 5.
Wyparka i kocioł parowy.

cukrzycowe, aparaturę do oczyszczania syropów i klarówek. Niektóre aparaty końcowe już zdobyliśmy dawniej, na sporządzenie reszty oraz zainstalowanie końcowych stacyj zużyliśmy wszelkie środki pieniężne, jakie Zakład mógł na ten cel przeznaczyć, i w rezultacie z końcem r. 1932, po 8 latach od zapoczątkowania naszego przedsięwzięcia, mieliśmy nareszcie „skleconą" do końca całą doświadczalną fabryczkę. W lecie r. 1933 zdołaliśmy wreszcie fabryczkę swą w niektórych częściach jeszcze ulepszyć i uzupełnić.

Wartość naszej cukrowniczej stacji doświadczalnej w jej stanie dzisiejszym (październik 1933 r.), łącznie z wypożyczoną od Instytutu Przemysłu Cukrowniczego aparaturą, oraz uwzględniając uzyskane od kilku firm znaczne bonifikaty na rachunkach, wynosi w przybliżeniu ok. 79000 złotych.

Przybliżone pojęcie o urządzeniu fabryczki w jej stanie obecnym (październik 1933 r.) dają załączone odbitki zdjęć fotograficznych i schemat fabrykacji[7]). Aparaty na pomienionym schemacie wyrysowane są w skali 1 : 20, (po reprodukcji 1 : 46,6) ta sama skala zachowana jest również w rozmieszczeniu aparatów w kierunku pionowym.

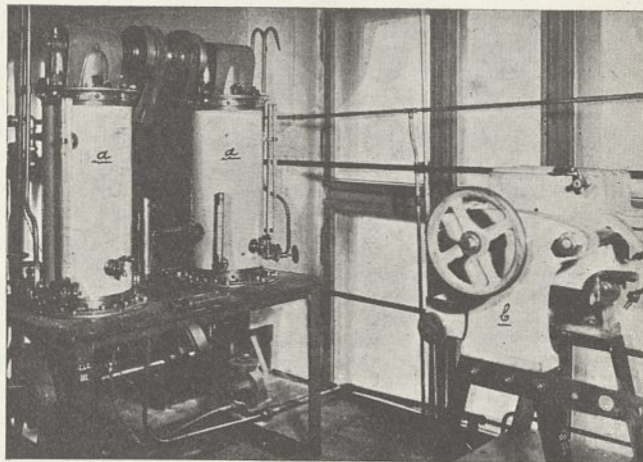
Zdolność przerobowa fabryczki wynosi ok. 45 *kg/godz* (0,75 *kg/min*)[8]). Wodę, potrzebną do fabrykacji, bierze się z wodociągu miejskiego, wapno sprowadza się gotowe, gaz saturacyjny (CO_2, wzgl. SO_2) stosowany jest ciekły, z butli żelaznych. Parę grzejną (o nadciśnieniu 2 — 3 *atm*) daje kocioł stojący płomiennorurkowy o powierzchni ogrzewczej ok. 2,4 m^2, dostarczony — ze znacznym rabatem — przez Firmę L. Zieleniewski S. A.; kocioł ogrzewany jest gazem zapomocą palnika własnej naszej konstrukcji. Do poruszania pomp, krajalnicy, mieszadeł w aparatach i t. p. służą silniki elektryczne w liczbie 5 sztuk: do napędu krajalnicy — o mocy 1,65 KM (dar Polskich Zakładów „Siemens"), pomp i mieszadeł na stacjach dyfuzji i oczyszczania soku — 1,5 KM, pompy próżniowej — 0,5 KM, do napędu mieszadeł i pompy na stacji oczyszczania syropu i klarówki oraz mieszadła cukrzycowego — o mocy 1,0 KM i do napędu wirówki — 1,0 KM (moc ogólna — 5,65 KM).

Błotniarki (dar Firmy H. Cegielski S. A. w Poznaniu) i pompki trybowe wykonane są z krzemowego żeliwa, cała zaś reszta aparatury sokowej — z miedzi i mosiądzu z pocynowaniem od strony soku, komunikacja sokowa — z rurek miedzianych. Celem umożliwienia różnorakiego łączenia aparatów i przyrządów, stosowane są w niektórych miejscach fabryczki, zamiast sztywnych przewodów, grubościenne rury kauczukowe.

---

7) Szczegółowy opis fabryczki do wyparki włącznie podany był w V komunikacie „W sprawie cukrowniczej stacji doświadczalnej w Politechnice Warszawskiej", Gazeta Cukr. **72**, 85 — 94 (1933).

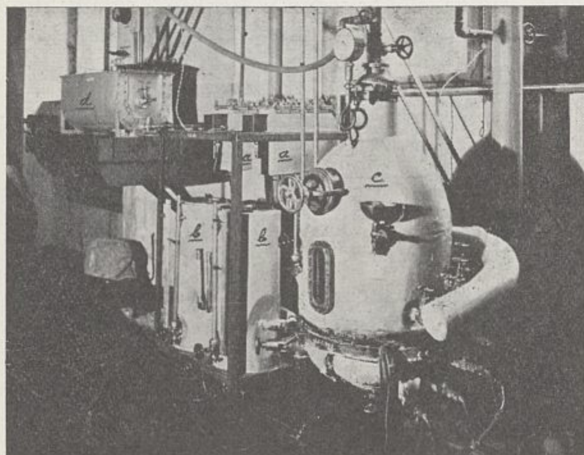
8) Gdyby fabryczka pracowała bez przerwy całą dobę, to mogłoby być przerobione do 11 *q* buraków, co odpowiadałoby $^1/_{1000}$ zdolności przerobowej normalnej cukrowni o średniej wielkości.



Rycina 6.
Kociołki do oczyszczania soku gęstego i do przyrządzania i oczyszczania klarówek (*a*) i błotniarka do cedzenia soku i klarówek (*b*).

Do osobliwości doświadczalni zaliczyć należy optyczno-elektryczną instalację na dyfuzji, samoczynnie sygnalizującą osiągnięcie dopuszczalnego maksymum temperatury na ogrzewanych kaloryzatorach (83°), pomysłu i wykonania p. p. inż. St. Hulanickiego i inż. R. Krzętowskiego.

W projektowanie, budowę i montaż znacznej części doświadczalnej cukrowni w ostatnich paru latach dużo cennej pracy włożył st. asystent Zakładu inż.-chem. R. Krzętowski; jego wytrwałości i pomysłowości zawdzięczamy, między innemi, dobre opracowanie i wykonanie wielu szczegółów mechanicznych i elektrotechnicznych.



Rycina 7.
Cedzidła (*a*) i zbiorniki (*b*) do soku gęstego i klarówek, warnik (*c*) i mieszadło cukrzycowe (*d*) (wirówka, znajdująca się pod mieszadłem — niewidoczna).

W okresie: styczeń—marzec 1932 r., oraz w okresie: grudzień 1932 r.—marzec 1933 r. nasza doświadczalna fabryczka wielokrotnie była już użytkowana do celów dydaktycznych, służąc jako warsztat do ćwiczeń studentów-chemików Politechniki Warszawskiej, specjalizujących się z cukrownictwa. Zbyteczne byłoby się rozwodzić nad tem, jak doniosłe znaczenie posiadają i posiadać będą tego rodzaju prace w dziele kształcenia przyszłych technologów. Należy podnieść tu, iż młodzież nasza garnęła się do pomienionych ćwiczeń z ogromnym zapałem.

W okresie: luty—marzec 1933 r. doświadczalnia po raz pierwszy wprzęgnięta została do badań naukowo-technologicznych, mianowicie do studjów nad różnemi sposobami wykonania defekacji, przeprowadzonych przez prof. K. Smoleńskiego przy udziale szeregu współpracowników z pośród personelu Centralnego Laboratorjum Cukrowniczego (Wydz. Chem.-Techn. Inst. Przem. Cukr.), personelu naszego Zakładu, chemików cukrowni i studentów naszych[9]).

Kończąc niniejszy artykuł, poczuwamy się do miłego obowiązku złożenia raz jeszcze w imieniu Zakładu Technologji Węglowodanów Politechniki Warszawskiej gorącego podziękowania tym wszystkim instytucjom, zakładom przemysłowym i osobom, które — materjalną pomocą, swem poparciem i pracą — przyczyniły się do powstania tej nowej polskiej placówki naukowej.

RÉSUMÉ.

Les auteurs donnent l'histoire de l'organisation et la description de la sucrerie expérimentale, installée récemment a l'Institut de Technologie des Hydrates de Carbone de l'École Polytechnique de Varsovie.

[9]) Opis i wyniki tych badań: Gazeta Cukr. **73**, 99—119 i 155—178 (1933).

Znaczenie cukrownictwa polskiego dla rolnictwa, życia gospodarczego i kulturalnego oraz dla obrony kraju

L'importance de l'industrie sucrière polonaise pour l'agriculture, la vie économique, la culture et la défense du pays.

Dr. Stanisław GRZYBOWSKI

Nadeszło 26 maja 1934

Cukrownictwo buraczane, jako jedna z ważniejszych gałęzi produkcji przemysłowej w naszym kraju, odgrywało zawsze bardzo ważną rolę w naszem gospodarstwie narodowem, a obecnie rola ta jest jeszcze większa, choćby wobec niebywałego spadku cen produktów rolnych.

Dla rolnictwa uprawa buraka cukrowego ma ważne znaczenie, ponieważ burak bardzo przyczynia się do zwiększenia dochodowości gospodarstw rolnych i do podniesienia kultury gleby, wymaga bowiem dobrej i starannej uprawy roli, intensywnego nawożenia, głębokiej orki, co jednocześnie przyczynia się do zwiększania się urodzajnej warstwy gleby.

Z tego powodu, że burak cukrowy wymaga od rolnika specjalnej pielęgnacji, przyczynia się on do zwiększania się plonów ziemiopłodów, po nim uprawianych, i pod tym względem znacznie przewyższa inne okopowe, np. kartofle. W majątkach, które rozpoczęły uprawę buraków cukrowych, zbiory kłosowych z *ha* wzrosły przeciętnie, jak następuje: pszenicy o około 6 *q*, żyta o około 4 *q*, jęczmienia o około 6 *q*, owsa o około 4 *q*. Nic więc dziwnego, że majątki, uprawiające buraki cukrowe, mają większą wartość, są bowiem bardziej dochodowe; właściciele takich majątków są w możności utrzymywania gleby w wyższej kulturze, niż to się dzieje w majątkach, nie sadzących buraków. Rolnicy, sadzący buraki, mają z góry zapewnioną cenę na ten ziemiopłód, otrzymują zaliczki na wiosnę i w lecie, otrzymują odpadki od fabrykacji cukru w postaci wysłodków buraczanych i melasu, które to odpadki mają wielką wartość odżywczą dla inwentarza, którego ilość, a więc i zysk można zwiększyć w tym razie. Fabryki cukru zazwyczaj pośredniczą przy zakupie nawozów sztucznych dla plantatorów, ustępują im po cenie kosztu węgiel i t. p.

Wszystko to ma poważne znaczenie dla plantatorów i ułatwia im gospodarowanie.

Słusznie utrzymuje prof. von Rümker, że hodowla buraków podnosi intensywność gospodarczą i zwiększa produkcję i że „hodowla okopowych, buraków na ziemiach cięższych, ziemniaków zaś na lżejszych, to filar, na którym spoczywa nasza (mówi o niemieckiej) wysoka kultura rolna, i każdy cios wymierzony z zewnątrz lub z wewnątrz kraju zarówno w tę hodowlę, jak w związany z nią przemysł i jego wytwory, godzi nas w samo serce. Utrzymywanie więc hodowli tej na możliwie najwyższym poziomie dochodowości leży w interesie nietylko rolnictwa, lecz i całego państwa". Słusznie też twierdzi prof. von Rümker, że hodowla buraków związana jest nierozerwalnie z przemysłem cukrowniczym i zmuszona jest dzielić z nim za równo dobrą, jak i złą dolę.

Uprawa buraka cukrowego ma ważne znaczenie i z tego powodu, że bardzo przyczynia się do zmniejszenia bezrobocia, gdyż przy uprawie tego ziemiopłodu zajętych jest dużo rąk ludzkich, burak bowiem wymaga dokładnego pielenia, motykowania, radlenia i t. d., uprawa więc buraka jest źródłem zarobku dla ludności wiejskiej i w tych okolicach kraju, gdzie rozwija się buraczarstwo, położenie matarjalne ludności jest znacznie lepsze, niż tam, gdzie burak cukrowy nie jest uprawiany.

Nie wdając się w przytaczanie szczegółowych rachunków, zaznaczymy, że całkowity koszt robocizny przy uprawie buraków w obecnych warunkach, a więc nawet przy ograniczonym w ostatnich latach obszarze plantacyj i obniżonej zapłacie robocizny na wsi, wynosi w naszym kraju około 30000000 złotych, i mniej więcej taką sumę pieniędzy zarabia rocznie bezrolna lub małorolna ludność wiejska, zajęta tylko przy tej uprawie; mimochodem dodać tutaj należy, że oprócz tego około trzeciej części tej sumy zarabiają niewykwalifikowani robotnicy okoliczni podczas przerobu buraków w cukrowniach.

Lecz przemysł cukrowniczy ma ogromne znaczenie nie tylko dla rolnictwa; jest on też jedną z tych ważnych dziedzin życia gospodarczego, które wywierają wielki wpływ wogóle w gospodarce narodowej, przyczyniając się do ekonomicznego rozwoju państwa i do dobrobytu narodowego, wszystko bowiem, co potrzebne jest przemysłowi cukrowniczemu do produkcji cukru, jest produktem wytwórczości rodzimej; w ten więc sposób cukrownictwo podtrzymuje cały szereg innych przemysłów, a więc krajowy przemysł żelazny, który mu dostarcza silników parowych i pomp, kotłów parowych, aparatów cukrowniczych i rozmaitych konstrukcyj żelaznych, przemysł włókienniczy, dostarczający mu worków, tkanin filtracyjnych i t. p.; następnie

przemysł górniczy, cukrownictwo bowiem zużywa znaczne ilości węgla kamiennego, kamienia wapiennego, koksu, smarów i t. p.; samego węgla cukrownictwo polskie zużywa rocznie do wyrobu cukru około 250.000 tonn, a kamienia wapiennego około 150.000 tonn, worków kilka miljonów, tkaniny filtracyjnej kilkaset tysięcy metrów; dostawa tych materjałów pomocniczych do cukrowni przyczynia się do zwiększenia ruchu na kolejach żelaznych; ruch ten wzmaga się i wskutek dowożenia do cukrowni buraków w dużych ilościach i nasienia buraczanego, a odwożenia cukru, wysłodków i t. p.

Kulturalna rola cukrownictwa jest również niemała, cukrownie bowiem rozrzucone są po całym kraju, w okolicach rolniczych, i nieraz, zwłaszcza na wschodnich rubieżach, są jedynemi ośrodkami, z których promieniuje kultura na całą okolicę. Przed wojną cukrownie w zaborze rosyjskim były ważnemi ośrodkami polskości, prowadziły doniosłą akcję społeczną i oświatową, która w wielu razach, zwłaszcza na kresach wschodnich, przyczyniła się do utrwalenia polskości, cukrownie bowiem utrzymywały w swych osadach własnemi środkami ochrony i szkoły dla dzieci robotników, jak również zakładały polskie czytelnie, spółdzielnie i t. p. Tutaj wyrabiali się i wyrabiają rzemieślnicy z ludności wiejskiej i bardzo często cukrownicze warsztaty mechaniczne są jedynemi placówkami, w których wiejska ludność okoliczna ma możność naprawiania swych narzędzi rolniczych, nie potrzebując odsyłać ich do odległych miast lub miasteczek.

Naturalnie nie potrzeba wspominać, że tak skomplikowany przemysł, jakim jest cukrownictwo, wymaga znacznej ilości sił inteligentnych tak technicznych, jak i biurowych, jak również i znacznej ilości wykwalifikowanych rzemieślników i majstrów.

Z punktu widzenia obrony kraju fabryki cukru mają również ogromne znaczenie, gdyż rozrzucone są po całym kraju, a więc nie mogą być tak narażone na niebezpieczeństwo ze strony nieprzyjaciela, jak przemysł skoncentrowany w jednym punkcie. Na wypadek wojny wojskowość może mieć z cukrowni duży pożytek, cukrownie bowiem naogół mają dobrze urządzone warsztaty mechaniczne, które podczas wojny mogą dla niej pracować, może korzystać z inteligentnych sił technicznych i z pracy rzemieślników, zajętych w cukrowniach, a oprócz tego fabryki cukru są zaopatrzone w węgiel i materjały magazynowe, które przed spodziewaną wojną mogą być powiększone, słowem wojskowość, na wypadek wojny, może korzystać w cukrowniach, w rozmaitych okolicach państwa, z warsztatów mechanicznych, z lokalnej elektryfikacji, a oprócz tego może mieć rezerwaty sił technicznych i rzemieślniczych, jak również może magazynować materjały opałowe i pędne.

Wielkie magazyny cukrowe, w razie wojny, mogą służyć jako poważne schrony dla różnych objektów wojskowych, nie wyłączając aeroplanów.

Z punktu widzenia obrony kraju, jak i ze względu na ogólną kulturę kraju zbytnia centralizacja przemysłu cukrowniczego drogą zmniejszania ilości cukrowni, do czego pewną dążność można obecnie zauważyć, nie jest wskazana. My, jako naród o słabo rozwiniętym przemyśle, powinniśmy się starać o zachowanie jaknajwiększej ilości jednostek przemysłowych, rozsianych przytem po całym kraju, gdyż w ten sposób niewątpliwie może być zwiększona obronna zdolność państwa. Niemniej ważną rzeczą jest i to, że większość naszych fabryk cukru posiada swą własną sieć kolejek dojazdowych, które powstały tylko dzięki cukrownictwu; gdy więc jakakolwiek placówka przemysłowa zamiera, to i przynależne do niej kolejki zazwyczaj również znikają, a koleje, kolejki i dobre drogi podnoszą również zdolność obronną kraju.

Zaznaczyć wreszcie należy, że cukier nie jest tylko materjałem spożywczym, ale, w razie wojny, cukrownie z cukru mogą, w razie potrzeby, wyrabiać materjały wybuchowe.

Wyżej przytoczone problematy są bardzo ważne i należałoby rozważyć je szczegółowo.

Streszczenie.

Autor w swym artykule wykazuje, jak ważną rolę odgrywa przemysł cukrowniczy w życiu gospodarczem narodu i zastanawia się kolejno nad znaczeniem cukrownictwa dla rolnictwa, które przez uprawianie buraków cukrowych zwiększa dochodowość roli i powoduje zwiększenie plonów ziemiopłodów, uprawianych po buraku cukrowym; następnie zaznacza, że przy uprawie buraków zajętych jest dużo rąk ludzkich, a więc buraczarstwo przyczynia się do zmniejszenia bezrobocia. W dalszym ciągu autor stwierdza, że przemysł cukrowniczy podtrzymuje inne dziedziny przemysłu, jak przemysł żelazny, górniczy, włókienniczy i inne, zużywa znaczne ilości węgla, kamienia wapiennego, smarów, wskutek czego przyczynia się do zwiększenia ruchu na kolejach żelaznych i t. d.

Pod względem kulturalnym znaczenie cukrownictwa polega na tem, że jest ono na prowincji ważnym ośrodkiem, z którego promieniuje kultura na całą okolicę, w którym wyrabiają się rzemieślnicy i majstrowie z ludności wiejskiej i w którem znajdują pracę ludzie z wykształceniem technicznem i biurowem.

Wreszcie autor zwraca uwagę na to, że i ze względu na obronę kraju cukrownictwo ma ważne znaczenie, gdyż cukrownie rozrzucone są po całem państwie, mają naogół do-

brze urządzone warsztaty mechaniczne, mają znaczny personel techniczny i rzemieślniczy, posiadają składy węgla, magazyny i t. d., wojskowość więc może, w razie potrzeby, korzystać z tego wszystkiego.

W końcu autor zaznacza, że ze względu na potrzeby wojskowości podczas wojny, jak i ze względu na ogólną kulturę kraju, zbytnia koncentracja przemysłu cukrowniczego nie jest pożądana.

RÉSUMÉ.

Dans son article l'auteur démontre le grand rôle que l'industrie sucrière joue dans la vie économique d'un pays et ensuite il explique son importance pour l'agriculture. La cultivation des betteraves de sucre augmente la revenu du sol en accroissant aussi la récolte des céréales plantées après les betteraves. La plantation des betteraves occupe beaucoup d'ouvriers en diminuant ainsi le chômage.

Ensuite l'auteur explique que l'industrie sucrière sous tient d'autres industries, comme l'industrie métallurgique, textile, minière et d'autres; elle consomme des grande- quantités de charbon, de calcaire, de graisses, ce qui augmente les transports des chemins de fer.

L'industrie sucrière a une grande importance pour la province, formant des centres de culture, où les gens du pays apprennent différents métiers et ou les ingénieurs et les employés trouvent de l'ouvrage.

Quant à la défense nationale du pays, l'industrie sucrière joue aussi un rôle très grand, car les sucreries, disséminées dans tout le pays ont en général des ateliers mécaniques bien montés, des ouvriers habiles et possèdent un personnel technique intelligent, des dépôts de charbon, des magasins etc. et peuvent rendre de grands services à l'armée en cas de besoin.

En concluant son article l'auteurdit qu'une trop forte concentration locale des sucreries n'est pas désirable en cas de guerre.

Z działalności organizacyjnej Polskich Inżynierów-Chemików

L'action d'organisation des ingenieurs chimistes polonais

Inż. Józef MILEWSKI

Najpoważniejszą rolę w życiu organizacyjnem chemików polskich odegrało od chwili założenia Polskie Towarzystwo Chemiczne, tak bardzo zasłużone dla rodzimej wiedzy chemicznej. Jednakże P. T. Ch., jako stowarzyszenie o charakterze głównie naukowym, z natury rzeczy nie obejmowało swoim zakresem tych zagadnień, które życie zawodowe narzucało polskim inżynierom-chemikom. Ilość inżynierów chemików w Polsce sięgająca 2000 osób i zwiększająca się z roku na rok, wobec tego, że wydziały chemiczne obu Politechnik rokrocznie wypuszczają kilkudziesięciu absolwentów, daje podstawę ilościową dla organizacji zawodowej. Tem tłómaczyć sobie należy, że już od roku 1925 datują się wśród inżynierów-chemików na terenie warszawskim pierwsze poczynania organizacyjne, dążące do stworzenia stowarzyszenia o charakterze przedewszystkiem zawodowym.

Poczynania te doprowadziły do zebrania organizacyjnego Związku Inżynierów Chemików byłych wychowańców Politechniki Warszawskiej w dniu 28 listopada 1927 r. Zebranie odbyło się w Politechnice, w obecności ówczesnego rektora, prof, L. Szperla, profesorów wydziału chemji i ponad 70 inżynierów chemików i uchwaliło stworzenie Związku, powołując jednocześnie na prezesa inż. B. Przedpełskiego. a na wiceprezesa inż. Al. Zmaczyńskiego.

Dążeniem Związku było od początku rozszerzenie podstawy organizacyjnej, co w pierwszym rzędzie zależało od stanowiska drugiej „rodziny" polskich inżynierów-chemików, mianowicie wychowańców Politechniki Lwowskiej. Dzięki istnieniu luźnej organizacji tychże na terenie Lwowskim, jak również dzięki osobistemu kontaktowi z Lwowiakami, przebywającemi w Warszawie, stanowiska łatwo zostały uzgodnione.

Naskutek tego na II Zjeździe Chemików Polskich w Poznaniu w 1929 r., sprawa utworzenia ogólnopolskiego Związku Inżynierów Chemików została przedstawiona na plenum Zjazdu, wywołując ożywioną dyskusję. Jedyne zastrzeżenia przeciwko projektowi szły po linji rozszerzenia podstawy organizacyjnej t. j. dążenia, aby tworzący się związek objął również i absolwentów Chemji z Uniwersytetów, jednakże zwyciężyła zasada, aby Związek ograniczyć do inżynierów chemików, względnie tych tylko absolwentów Uniwersytetów, którzy zdecydowanie poświęcili się działalności przemysłowej.

Zasada ta, której Związek konsekwentnie przestrzega do chwili obecnej, wywodzi się z założenia, że interesy zawodowe obu odłamów chemików niezawsze pokrywają się ze sobą, a organizacja o charakterze zawodowym musi przedewszystkiem mieć na względzie jednolitość dążeń swoich członków.

Jako konsekwencja uchwał w Poznaniu, 22-go lutego 1930 r. odbyło się zebranie likwidacyjne dawnego Związku, a organizacyjne Związku Inżynierów Chemików Rzeczypospolitej Polskiej. Na czele nowego Związku stanął również inż. B. Przedpełski. Pierwszym głównym etapem działalności Związku było zorganizowanie sześciu okręgów: warszawskiego, śląskiego, lwowskiego, radomskiego, poznańsko-pomorskiego i krakowskiego. Delegaci wszystkich okręgów przybyli w marcu 1932 r. na pierwszy Zjazd Delegatów Związku. Następne zjazdy odbyły się: II-gi w czerwcu

1933 r. we Lwowie (łącznie z III Zjazdem Chemików Polskich) i III-ci w kwietniu 1934 r. w Katowicach.

Praca organizacyjna Związku ma różne natężenie, zależnie od warunków lokalnych w poszczególnych okręgach. W każdym razie nie ustaje ona nigdzie, a doroczne zjazdy delegatów są przeglądem tej pracy i jednocześnie bodźcem dla dalszych wysiłków.

Działalność Związku z natury rzeczy jest poświęcona głównie sprawom zawodowym, a zatem przedewszystkiem obronie praw zawodu inżyniera chemika, do czego nie brak okazji, czy to w związku z prawem przemysłowem, czy wreszcie z szeregiem innych przepisów i rozporządzeń.

Sprawy o charakterze ogólnym prowadzi Zarząd Główny Związku, natomiast okręgi poza zajmowaniem się temi samemi zagadnieniami na swoim terenie, prowadzą jednocześnie wsród swoich członków akcję organizacyjną, która obejmuje wycieczki, odczyty, zebrania towarzyskie i t. d.

Zainteresowanie działalnością Związku jest najlepszem stwierdzeniem jego racji bytu i niewątpliwie, jako organizacja zawodowa, jest on niezbędny, tembardziej, że wśród inżynierów-chemików olbrzymią większość stanowią pracownicy instytucyj państwowych i prywatnych, a zatem inteligencki odłam swiata pracy. Świat pracy jest tak dobrze w swoich zrzeszeniach zorganizowany i tak wielkie z dobrej organizacji może odnieść korzyści, że celowość zrzeszenia się inżynierów-pracowników, nie może być kwestjonowana.

Jedyną objekcją wysuwaną, choć rzadko, przeciwko Związkowi Inżynierów Chemików jest to, że odciąga ludzi i pieniądze ze składek od Polskiego Towarzystwa Chemicznego, powodując osłabienie ogólnego ,,frontu chemicznego". Jednak obie organizacje mają tak różne założenia, że istnienie obydwóch jest równie uzasadnione i życzyćby tylko należało, aby znalazła się forma takiej współpracy między obydwoma zrzeszeniami, aby poświęcając się każde swoim celom, jednocześnie wzajemnie się wspierały. To samo dotyczy i Związku Chemików Polskich, obejmującego wychowańców Uniwersytetów. Przy dobrej woli, która niewątpliwie istnieje u wszystkich stron, stworzenie luźno związanego, ale jednolitego ,,frontu chemicznego" byłyby niewątpliwie możliwe.

Na zakończenie przypomnieć należy, że w roku bieżącym, roku 30 letniej rocznicy naukowej działalności Pana Prezydenta Mościckiego, Pan Prezydent przyjął łaskawie godność członka honorowego Związku, nadaną Mu na III Zjeździe Delegatów w Katowicach.

Fakt przyjęcia tej godności przez Pana Prezydenta ma znaczenie nierównie większe, dla Związku Inżynierów-Chemików, niż miałby dla innych organizacyj. Osoba Pana Prezydenta Mościckiego jest dla polskiego inżyniera-chemika jakgdyby symbolem, jest wzorem i zaszczytnym przykładem do naśladowania. W osobie Pana Prezydenta Mościckiego jednoczą się trzy wielkie, a rzadko razem spotykane zasługi: działalność naukowa, działalność wybitnej i zasłużonej jednostki przemysłowej i wielka zasługa społeczna i obywatelska, ukoronowana zaszczytnem pełnieniem Najwyższego Urzędu Rzeczypospolitej Polskiej.

To też w najlepszych życzeniach dla Pana Prezydenta w dalszej Jego działalności, żywy i gorący udział biorą wraz z wszystkimi chemikami polskimi i zorganizowani inżynierowie-chemicy.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird kurz die Geschichte des Verbandes der Chemie-Ingenieure Polens umrissen.

Postępy techniczne w polskim przemyśle cukrowniczym w ostatnich dziesięciu latach

Progrès techniques de l'industrie sucrière en Pologne au cours de la dernière dizaine d'années.

Inż. Tadeusz ŚLIWIŃSKI.

Nadeszło 19 maja 1934

Tendencje do rozbudowy, które dokonały się po wojnie w przemyśle chemicznym i doprowadziły do wspaniałego rozwiązania sprawy azotowej na ziemiach polskich, pociągnęły i inne dziedziny przemysłów. Przemysł cukrowniczy w Polsce, nastawiony w każdej dzielnicy na innego rodzaju produkcję, odczuł od samego początku konieczność reorganizacji i dostosowania się do tych nowych warunków, jakie włożyła nań samodzielność państwowa i gospodarcza.

W Kongresówce cukrownictwo rozwijać się zaczęło najdawniej bo przeszło, przed 100 laty. Rozbudowa w tej dzielnicy ciągle postępowała naprzód. Tworzono naogół jednak stosunkowo nie wielkie warsztaty i z małym uwzględnieniem środków komunikacyjnych, a przez to i możliwości plantacyjnych. Przed samą wojną zorganizowano jeszcze cukrownie Wieluń i Choceń. Wskutek powyższego, poziom techniczny cukrowni w Kongresówce przedstawia się naogół dość niejednolicie.

Kiedy np. mamy już przed 1914 r. zupełnie zelektryfikowaną cukrownię Michałów, to znajdują się jeszcze inne, które nie znają światła elektrycznego. Cukier wyrabiany był w Kongresówce nie tylko dla własnych potrzeb kraju, ale i zasilał pobliskie ziemie na wschód i północny-wschód położone, które przemysłu cukrowniczego nie posiadały. Ze względu na t. zw. ,,normirówkę'', która dawała pewne przywileje dla cukrowni mniejszych, w Kongresówce przed wojną tendencji do scalania i unowocześniania warsztatów, a wskutek tego do obniżania kosztów produkcji nie było. W jednym powiecie kutnowskim ilość cukrowni wynosiła jedenaście.

Cukrownictwo w Małopolsce, acz reprezentowane było w chwili zjednoczenia ziem polskich tylko przez trzy cukrownie, to trzeba przyznać, że organizacja tych fabryk pod względem uszlachetnienia produkcji była posunięta znacznie naprzód. Naczelną zasadą tych cukrowni było dostarczenie konsumentowi cukru rafinowanego, dzięki czemu zapotrzebowanie na rafinadę w tej dzielnicy było największe, a kryształ był bardzo mało w użyciu. Cukru surowego wogóle nie wyrabiano, a kryształ biały afinowany tylko w nieznacznych ilościach. Cała produkcja była obliczona wyłącznie na rynek wewnętrzny. Pod względem technicznym idąc za ogólnym postępem techniki, przechodzą też małopolskie fabryki w ostatnich latach na centralne urządzenia energetyczne, oraz wysokie ciśnienie w kotłach.

Przemysł cukrowniczy w Wielkopolsce zorganizowany był przed laty mniejwięcej pięćdziesięciu. Cukrownie wielkopolskie budowano naogół już większe, zostały one z małymi wyjątkami postawione w jednem dziesięcioleciu według ogólnie przyjętego szablonu dostosowanego do ówczesnego poziomu techniki, oraz do istniejących już podówczas sieci kolejowych. W okresie bezpośrednio przed wojną cukrownictwo w Wielkopolsce poza suszarnictwem wytłoków nie szło naprzód, do czego przyczyniało się przedewszystkiem to, że produkowany był przeważnie cukier surowy, a więc nie towar końcowy, konsumcyjny, lecz surowiec przemysłowy, który przerabiany był w rafinerjach głównie gdańskich na kryształ konsumcyjny i rafinadę w kawałkach. Polityka rządu niemieckiego w stosunku do cukrownictwa była nastawiona na forytowanie rafineryj gdańskich, kosztem ogółu cukrowni wielkopolskich i pomorskich. Praca w przemyśle cukrowniczym w okresie wojny i bezpośrednio po wojnie z powodu spadku produkcji odbywała się według metod przedwojennych, z tą tylko różnicą, że odbiorcami surowego cukru po wojnie przestawały być rafinerje gdańskie, natomiast ujście dla zbytu tego cukru znajdowano w Holandji i w Anglji. Po wojnie światowej i bolszewickiej następuje stopniowo zmiana w zakresie produkcji, większość cukrowni wielkopolskich znajduje dla siebie więcej korzyści w wyrobie cukru gotowego t. j. białego konsumcyjnego, do czego przyczynia się to, że cukrownictwo pozostałych dzielnic nie może na rynek wewnętrzny w Polsce dostarczyć odpowiedniej ilości towaru. Przejęcie dostawy białego cukru i rafinady dla konsumcji w Wielkopolsce i w innych dzielnicach Rzeczypospolitej bezpośrednio, a nie via rafinerje gdańskie daje dużo oszczędności w wyrobie i przewozach, ale wymaga pewnych inwestycyj, koniecznych dla produkcji bardziej uszlachetnionych produktów. Przemysł rafineryjny gdański nie mógł konkurować w takich warunkach z przeorganizowanemi cukrowniami Wielkopolski i Pomorza i rafinerje gdańskie upadają. Uszlachetnienie produkcji zostało podjęte od samego początku przez nowo organizujące się techniczne personele cukrowni wielkopolskich, które w ciągu kilku lat uległy przeważnie spolonizowaniu.

Personel techniczny w przemyśle cukrowniczym Wielkopolski za wyjątkiem kilku wypadków nie był przed wojną obsadzony przez polaków, a przez wyrób niskiego gatunku cukru poziom techniczny tak fabryk, jak i przedwojennego personelu, był naogół niski. I kiedy przed wojną polscy konstruktorzy i inżynierowie na Ukrainie i Podolu projektowali i instalowali w cukrowniach tamtejszych nowoczesne urządzenia elektryczne sprowadzając takowe z Niemiec, to w Wielkopolsce pomimo bliskiego kontaktu kierownictwa niemieckiego w cukrowniach z nowoczesnym ruchem instalacyjno-elektrycznym, reprezentowanym przez światowe firmy niemieckie jak: Siemens, Schukert, A. E. G. i inne — nie zrobiono w tej mierze poza światłem elektrycznem prawie nic, jakby wogóle epoka transmisji elektrycznej jeszcze się nie zaczęła. Spotykało się w ruchu starodawne maszyny balansowe, które wchodziły w użycie przed 100 laty.

Po staremu, jak w połowie dziewiętnastego wieku, pracują w cukrowniach wielkopolskich przeważnie przed rokiem 1921 — 23 maszyny i parowe pompy tłokowe, dochodząc do zawrotnej liczby 40 — 50 cylindrów parowych na fabrykę, podczas gdy już nowoczesne cukrownie organizowane przez polaków na Ukrainie i b. Kongresówce pracują z jedną turbiną lub jedną maszyną. Ta wielka ilość maszyn napędowych wymagających dużej ilości pary, smarów, pasów i obsługi obciążała w znacznym stopniu koszty fabrykacji i powodowała długie skomplikowane remonty cylindrów, tłoków i t. d., co wszystko przyczynia się do przedrażania kosztów fabrykacji i kosztów stałych.

Nowo organizujące się polskie dyrekcje cukrowni Wielkopolskich miały w latach 1922 — 25 przed sobą prócz uszlachetnienia produkcji jeszcze i drugi problem, a mianowicie podniesienie techniczne warsztatów do poziomu zgodnego z postępem dwudziestego wieku, należy bowiem stwierdzić, że pomimo niemieckiego kierownictwa przemysł cukrowniczy był bardzo zacofany. W ciągu lat ośmiu 1922 — 1930 odbywała się w cukrownictwie Wielkopolskiem twórcza praca inwestycyjna, praca wyzyskująca okres dobrej konjunktury w cukrownictwie, kiedy za buraki płacono wysokie ceny 6 — 7 zł. za 100 *kg*. W jednych zamożniejszych cukrowniach odrazu usuwano wszystkie przestarzałe niejednokrotnie muzealne maszyny, a stawiano proste w obsłudze i zajmujące mało miejsca motory elektryczne. W miejsce kilkudziesięciu maszyn tłokowych ustawiano jedną lub dwie turbiny parowe, które tę samą pracę wykonywały daleko sprawniej i z mniejszymi wahaniami i kosztami. W cukrowniach mniej zasobnych tę samą zmianę wykonywano przez szereg lat mozoląc się nad stopniowem usuwaniem najbardziej nieekonomicznie pracujących maszyn i wprowadzano początkowo małe generatory elektryczne, które w następstwie zamieniano na motory synchroniczne, z chwilą, kiedy udało się wreszcie zainstalować centralny turbozespół. Postęp w tym okresie czasu nie tylko dotyczył elektryfikacji, ale objął równorzędnie i kotłownie. Przestarzałego typu kotły na niskie ciśnienie do 6 *atm*, pracujące z dużemi stratami ciepła, a wskutek prekluzyjnego wieku nie zdatne już do użytku, poszły na szmelc, a na ich miejsce stanęły wysokoprężne do 25 *atm* kotły wodnorurkowe z przegrzewaczami dające o 50% i więcej pary z metra kwadratowego powierzchni ogrzewalnej. Kotły te zostały wyzyskane nie tylko jako najbardziej ekonomiczne urządzenia parowe, ale osiągnięta została z nich i ta korzyść, że gazy wylotowe z takich kotłów, daleko mniej zawierające sadzy, zostają zużyte dla suszenia wytłoków. Praca w tym kierunku posuwa się ciągle naprzód. Cała gospodarka cieplna i elektryczna zostaje oparta na nowych naukowych podstawach, w czem bierze udział Instytut Przemysłu Cukrowniczego, znajdujący w przemyśle cukrowniczym Wielkopolski pole do pracy.

W zakresie przyrządów, któremi posługują się cukrownie, postęp techniczny obejmuje też i przyrządy przesyłające soki, oraz wszelkie płyny. Starodawne pompy tłokowe zostają wraz z elektryfikacją cukrowni zastąpione bardziej wydajnemi, a mało skomplikowanemi pompami odśrodkowemi, które zajmują znacznie mniej miejsca i których remont jest bardzo uproszczony. Pompy te, umieszczone na jednej płycie z motorem, nie potrzebują pasów i transmisyj, wskutek czego praca w fabryce staje się mniej skomplikowana. Pompy odśrodkowe stosuje się do soków gęstych i rzadkich, syropów i odcieków o 40° Bé wreszcie nawet do przesyłania wysłodków. Szczególniej ważnem jest zastosowanie pomp odśrodkowych dla wód zasilających kotły parowe, przy pracy o temperaturze 130° i przeciwciśnieniu do 25 *atm*. Pompy te stanowią chlubę polskich konstruktorów. Wskutek ogólnej zamiany transmisyj pasowych na transmisję elektryczną, cukrownie robią się bardziej przejrzyste, bezpieczeństwo ruchu w fabrykach wzrasta, a ilość nieszczęśliwych wypadków zmniejsza się. W jednej z fabryk z chwilą elektryfikacji liczba wirówek spada z 40 na 20, a sześćdziesiąt pasów zostaje skasowanych. Istnieją też próby automatycznego opróżniania wirówek. Kotły parowe są dostarczane przeważnie przez krajowe fabryki Fitznera i Gampera, Zieleniewskiego i Cegielskiego. Niektóre cukrownie jak Kościan, Środa, Kruszwica stanowić mogą wzór najbardziej nowoczesnego urządzenia cukrowni.

Inowacje te w cukrownictwie były konieczne, gdyż pobudowane przed 50 laty fabryki miały już w większości wypadków zużyte maszyny i kotły. Inwestycje te pociągają za sobą i tych kilku dyrektorów niemców, którzy pracowali jeszcze w niektórych cukrowniach Wielkopolskich w latach 1925—30. Również w tym kierunku zdążają i większe cukrownie Kongresówki, jak Brześć Kujawski Dobre, Dobrzelin.

Trzeba przyznać, że ten program inwestycyjny w Wielkopolsce był na dobie, przyszedł w porę t. j. przed kryzysem i dzięki temu cukrownictwo dzielnic zachodnich obniżając koszta produkcji, mogło płacić znaczną daninę na rzecz słabszych technicznie i mniejszych pod względem przerobowym warsztatów w innych dzielnicach Polski. Trudno jest obliczyć ściśle różnicę kosztów wytwarzania w fabrykach nowoczesnych i w fabrykach typu przedwojennego ze względu na to, że obecnie wytwarza się towar konsumcyjny, podczas gdy przed wojną wyrabiano cukier surowy, ale obniżenie tych kosztów wyniosło od 20 do 30%, co w dobie obecnej słabej konsumcji i zważywszy obniżenie ceny cukru stanowi, że fabryki Wielkopolskie mogą się jeszcze utrzymać przy życiu. Gdybyśmy przy obecnie ustanowionej cenie cukru mieli fabryki na poziomie technicznym przedwojennym, katastrofa byłaby nieunikniona. Również wybitnie dodatnio wpłynęło ustawienie turbozespołów i motorów elektrycznych na koszty t. zw. remontów pozakampanijnych, które dla zelektryfikowanych fabryk wynoszą 50% w stosunku do nie zelektryfikowanych. Koszt zużytych smarów spada do 30%, a pasów jeszcze poniżej tej liczby.

Podniesienie przemysłu cukrowniczego do spółczesnych wymagań techniki stworzyło no-

we perspektywy dla przemysłu cukrowniczego w Wielkopolsce, mianowicie możność wyzyskania cukrowni dla innych poza fabrykacją cukru wytwórczości, a przedewszystkiem dla wyzyskania zelektryfikowanych cukrowni jako elektrowni okręgowych, co w szeregu prac propaguje Instytut Cukrowniczy. Moc zainstalowanych turbozespołów wraz z odpowiedniemi kotłami parowemi na wysokie ciśnienie wynosi w cukrowniach Wielkopolski przeszło 30 000 *KW* co może dać rocznie 367 200 000 *KW godz.* Jeśli porównamy tę liczbę z liczbą *KW* przewidywaną w produkcji przez elektrownie dla Pomorza Gródek i Żur w r. 1940, a wynoszącą 120 000 000 *KW godz*, to widzimy, że wielkość zainstalowanej mocy elektrycznej w cukrowniach Wielkopolskich i możność wytwarzania prądu jest już obecnie trzy razy większa, aniżeli przypuszczalna wytwórczość okręgowych elektrowni Pomorskich za lat sześć.

Jeśli teraz weźmiemy pod uwagę, że elektrownie w cukrowniach wielkopolskich są to instalacje najbardziej nowoczesne z zastosowaniem przegrzanej pary na wysokie ciśnienie i wysokiego napięcia, że są to jednostki nie mniejsze od dwóch tysięcy koni parowych, że są rozmieszczone nadzwyczaj dogodnie z punktu widzenia ogólnej elektryfikacji kraju i przeprowadzania sieci elektrycznej, to zrozumiałem się staje wielkie znaczenie zelektryfikowanego cukrownictwa wobec nowego zagadnienia gospodarczego, którego rozwiązanie wcześniej czy później dla Polski Zachodniej przyjść musi t. j. ogólnej elektryfikacji. Jest rzeczą do przewidzenia, że wraz z ustaniem kryzysu Wielkopolska zacznie się elektryfikować, przez co stworzona zostanie produktywna praca i nowe wartości gospodarcze.

A trzeba zaznaczyć jeszcze, że prąd elektryczny wytwarzany i sprzedawany w cukrowniach będzie bezwzględnie tańszy, aniżeli prąd wytwarzany w elektrowniach specjalnych. Składa się na to kilka przyczyn, a przedewszystkiem ta, że instalacje elektryczne w cukrowniach istnieją i są amortyzowane przez główny artykuł wytwórczy tych fabryk t. j. cukier, drugą przyczyną będzie ta, że w czasie kampanji można się posiłkować specjalnie tanią energją w cukrowniach t. zw. odpadkową, której koszt jest minimalny, wynosić może parę groszy na kilowat-godzinę, a fakt ten obniży znacznie przeciętną cenę prądu. Dalszym motywem tańszego prądu z cukrowni są kwestje personalne, gdyż cukrownia posiada odpowiedni personel i utrzymuje go cały rok, prócz tych momentów są jeszcze specjalne techniczne, wynikające z organizacji cieplnej i wodnej w cukrowniach. Oczywiście elektryfikacja przez cukrownie musi być pomyślana jako akcja zbiorowa, jako produkcja masowa i będzie wymagać pewnych niezbyt jednak kosztownych uzupełnień, jak np. ustawienie części kondensacyjnych, ustawienie transformatorów. Elektryfikacja przeprowadzona na małą skalę przy małem obciążeniu nie może dać wyników specjalnie dodatnich dla poszczególnej cukrowni, a może mieć tylko znaczenie propagandowe.

Z innych rzeczy nowszych należy podkreślić, zainicjowane przez prof. Ig. Dąbrowskiego, przeróbki stacyj wyparnych, pracujących dawniej pod próżnią, na pracę pod ciśnieniem, co spowodowało zmniejszenie powierzchni ogrzewalnych wyparki, oraz zmniejszenie czasu przepływu soku przez tę stację. Przeróbki te związane z zainstalowaniem turbin parowych dają dużą oszczędność na opale, dzięki temu, że dla zasilania kotłów otrzymuje się bardziej gorącą wodę dochodzącą do 130°. W obrębie gospodarki cieplnej również należy zaznaczyć zainstalowane w cukrowni Gniezno ogrzewanie zapomocą niskoprężnej pary z warników specjalnych ogrzewaczy dla suszarń rafinady, co w zakresie zużycia odpadkowego ciepła należy uważać za postęp w kierunku oszczędzania opału.

Dla otrzymywania soków widzimy w cukrowni Gostyń instalację Rapid, czyli t. zw. ciągłą dyfuzję, która odznacza się tem, że niema wód odpływowych i uważać należy zapoczątkowanie takiego systemu, jako krok naprzód w celu usprawnienia otrzymywania soków z buraka. Krajalnice wprowadzane są przeważnie systemu Szmitza, spotykamy też napęd „teksrop" z linek gumowych bezpośrednio z motoru elektrycznego na krajalnicę.

Oczyszczanie soków i syropów wchodzi w nową fazę. Należy z jednej strony zanotować zastosowanie płynnego kwasu siarkowego, oraz odbarwianie soków i syropów, tak w produkcji surowej, jak też i rafinerji, za pomocą węgli aktywowanych. Prawie połowa cukrowni Wielkopolskich, a i kilka w b. Kongresówce wprowadza w ciągu ostatnich 10-ciu lat ten nowy fizyko-chemiczny środek i stosuje go indywidualnie w różnych stadjach fabrykacji, koncentrując zwłaszcza działanie tego preparatu na tak zwanych klarówkach II rzutu, gdzie zabarwienie jest najintensywniejsze. Znaczna część cukrowni rafinujących znajduje duże oszczędności w zastosowaniu węgli aktywowanych. Węgle aktywowane stosowane są tak sposobem warstwowym, jak mieszadłowym, lub kombinacją obu sposobów. Sposób warstwowy stosują przeważnie rafinerje, mieszadłowy — piaskownie, czyli mączkarnie.

Regeneracja węgli aktywowanych nie jest stosowana, skutkiem czego najsilniejsze węgle mają największe powodzenie. Większe rafinerje pracują jeszcze w dalszym ciągu na węglu kostnym.

W cukrowni w Gnieźnie w Melasowej Stacji Doświadczalnej wyprodukowano węgiel aktywowany własną metodą opartą na prze-

robie odpadku cukrowniczego, melasu, który wypróbowano w kilkunastu cukrowniach Wielkopolski i b. Kongresówki na warsztatach fabrycznych i który zaliczony został do nadatniejszych węgli odbarwiających, a ze względu na odpowiedni p_H do najbardziej odpowiednich dla przemysłu cukrowniczego. Mamy też zapoczątkowania w zakresie automatycznego usuwania błota saturacyjnego z soków po saturacji w cukrowni. Żnin. W zakresie krystalizacji zrobiono próby schładzania cukrzyc w cukrowni Łubna w mieszadłach, oraz jest dość powszechne stosowanie gotowania cukrzyc w warnikach oparami ze stacji wyparnej. Dla odwirowywania cukrzyc wprowadzono powszechnie wirówki o motorach elektrycznych a wałach pionowych, są też próby napędu kilku wirówek z jednego motoru.

Segregacja cukru odbywa się we wszystkich prawie cukrowniach produkujących biały cukier bardzo starannie, a dla transportowania cukru wprowadzane są przenośniki z pasów stalowych, oraz urządzenia transportowe do worków w magazynach.

W zakresie racjonalnej organizacji w przemyśle cukrowniczym nowością jest zaprowadzenie automatycznej kontroli fabrykacji, co instalują według własnych patentów w szeregu cukrowni Dyr. Instytutu Cukrowniczego p. Stanisław Śliwiński, oraz niedawno zmarły dyrektor cukrowni Włostów ś. p. Kazimierz Dąbrowski. Urządzenia te wypływające z zasad racjonalizacji kontroli dają przejrzyście obraz przebiegu fabrykacji, a notując wszelkie odchylenia, pozwalają przez to całemu personalowi fabrycznemu brać udział w usprawnianiu produkcji i przystosowaniu się do zmian, które w przebiegu przetwórczym mogą zachodzić. Należy też zanotować wydanie ujednostajnionych metod i przepisów dla kontroli fabrykacji, oraz szereg prac naukowych wyszłych z Instytutu Przemysłu Cukrowniczego, obejmujących prawie wszystkie dziedziny pracy w przemyśle cukrowniczym tak w zakresie chemicznym, jak mechanicznym i elektrycznym. Wszelkie życiowe w zakresie fabrykacji sprawy są szczegółowo badane i opracowane. Nowoczesne zagadnienia chemji fizykalnej są podjęte w szeregu prac przez prof. K. Smoleńskiego, dość wspomnieć o oznaczaniu p_H, o badaniach nad napięciem powierzchniowem, o pracach badawczych nad wpływem węgli aktywowanych na roztwory fabrykacyjne i szeregu innych. Widzimy też troskę Instytutu w zakresie materjałów pomocniczych stosowanych w cukrownictwie.

Bardzo pouczające są też opracowane w Instytucie przez prof. I. Dąbrowskiego zestawienia z wszystkich fabryk dotyczące wymiarów dyfuzji i wyparki, oraz prasy i wydajności tych stacyj, jak i prof. K. Smoleńskiego zestawienia w zakresie pracy stacyj saturacyjnych. Tego rodzaju prace dają poglądowo lekcję każdemu technikowi, jak pracuje on w porównaniu z innymi na tegoż samego rodzaju warsztatach fabrycznych. Dla oczyszczania wód dyfuzyjnych zanotowane są nowe urządzenia w Witaszycach i w Gnieźnie polegające na dążności do zmniejszenia substancyj organicznych, zawartych w tych wodach. Zanotować też należy zastosowanie chloru do oczyszczania wód ściekowych.

W zakresie przerobu produktów odpadkowych widzimy jaknajbardziej ekonomiczne rozwiązanie w dziedzinie melasowania wysłodków, oraz łączne suszenie tych produktów przy pomocy gazów spalinowych; dzięki takiemu rozwiązaniu sprawa melasu, tego uciążliwego odpadkowego produktu dla niektórych cukrowni już nie istnieje, dla większości jednak cukrowni sprawa zutylizowania nadmiaru tego produktu domaga się praktycznego rozwiązania, gdyż eksport zagranicę albo nie daje żadnych korzyści, albo też minimalne.

Mamy też instalację dla suszenia błota defekacyjnego przez wywiązywanie ciepła na drodze chemicznej, zapomocą dodawania do tego błota wapna palonego według pat. prof. I. Dąbrowskiego i inż. T. Śliwińskiego w cukrowni gnieźnieńskiej.

Kolosalne zapasy cukru światowego we wszystkich prawie krajach, oraz rozrost produkcji cukrowej po wojnie w państwach, które cukru nie produkowały jak: Włochy, Wielka Brytanja, Szwecja i in. hamują wszelkie możliwości eksportowe i zmuszają do ograniczenia produkcji do własnych prawie potrzeb. Przemysł cukrowniczy musi ograniczyć się do 40 — 50% produkcji z r. 1929, bo oprócz zahamowania eksportu mamy od kilku lat pomimo obniżania ceny znamienny dla czasów kryzysowych spadek konsumcji cukru. Jeśli jednak zważymy, że w mało uprzemysłowionej Polsce każdy warsztat pracy przemysłowy powinien być wyzyskany, to wychodząc z tego założenia musimy dla cukru i cukrownictwa szukać nowych dróg.

Wysoki poziom techniczny stacji energetycznych przemysłu cukrowniczego w Polsce Zachodniej nie powinien ograniczyć swego działania w obrębie murów fabryk i do okresu kampanji buraczanej, a stać się może, przy założeniu sieci okręgowych przez odpowiednie wyzyskanie urządzeń technicznych, źródłem taniego prądu elektrycznego, a przez to czynnikiem wysoce ekonomicznym dla dalszego rozwoju gospodarczego, przyczem same cukrownie mogą poza kampaniami zorganizować u siebie pewne uboczne produkcje.

W dobie kryzysu na czasie jest wyszukiwanie dróg, które mogą spowodować przy-

pływ kapitałów, mających na celu zainwestowanie elektrycznych sieci okręgowych, bowiem jednak jednym ze środków dla zwalczania kryzysu jest danie taniej energji rolnictwu, rzemiosłom, komunikacji i drobniejszemu przemysłowi.

Kryzys nie ustanie od analizy jego przyczyn, nie ustanie od wyrzekania, kryzys zwalczyć może tylko odpowiednio realizowany program techniczno-gospodarczy oparty na własnych istniejących pierwiastkach wytwórczych i własnych należycie przerabianych surowcach.

RÉSUMÉ.

Dans un avant-propos l'auteur donne un aperçu général de l'état de l'industrie sucrière dans chacune des provinces de la Pologne. Ensuite il discute en détail les changements qu'a subie l'industrie sucrière en Posnanie au cours des dix dernières années. Ces changements concernent surtout les installations mécaniques, déjà vieillies. Presque partout on a procédé à la centralisation énergétique, par l'installation de turbines à vapeur et de transmissions électriques. On a réorganisé de même les stations de vaporisation, de façon qu'on n'utilise maintenant que la vapeur sous pression; de plus toutes les pompes à piston sont remplacées par des pompes centrifuges. Dans le domaine chimique il faut noter l'introduction des charbons activés et de l'acide sulfurique. L'auteur cite une série d'innovations introduites et arrive à la conclusion que, possédant des usines électriques bien installées, les raffineries de la Pologne occidentale devraient devenir des usines électriques de district, ce qui donnerait d'importants profits, tant aux consommateurs du courant, qu'aux raffineries. Dans la conclusion il constate que la crise actuelle ne peut être combattue que par un programme en même temps technique et économique bien réalisé, basé sur la production rationelle des produits et sur les matières premières provenantes exclusivement du pays.

Nasz przemysł chemiczny: przeszłość i przyszłość

L'industrie chimique en Pologne: son passé et son avenir

EDMUND TREPKA

Nadeszło 29 maja 1934

Historja światowych zmagań w latach 1914—1918, uwydatniając wojenną doniosłość produkcji chemicznej, w spadku pozostawiła przeświadczenie, że każdy kraj, który pragnie zachować niezależność polityczną i gospodarczą, musi zdobyć się na konsekwentne i wytrwałe popieranie postępu swej chemicznej wytwórczości.

Odpowiednia ochrona celna — dla przeciwdziałania systematycznemu zagrażaniu ze strony konkurencji zagranicznej; przewidująca polityka traktatowa — mająca na oku stworzenie ujścia eksportowego dla nadmiaru produkcji; dostosowane do potrzeb życia połączenia i taryfy kolejowe oraz wodne; opieka Rządu w dziedzinie kredytowej i podatkowej; inicjowanie wszelkich poczynań, zwłaszcza zaś badań geologicznych, mających na celu zapewnienie krajowi własnych surowców; popieranie badań naukowych, w szczególności zaś tworzenie instytutów badawczych, poświęconych oddzielnym zagadnieniom technologicznym — oto szereg środków, których domagała się po wojnie opinja publiczna wielu państw, zmierzających do ugruntowania i rozwoju swego przemysłu chemicznego.

Również i w Polsce — niebawem po odzyskaniu Niepodległości — ujawniła się dążność do tworzenia silnego i wszechstronnie rozwiniętego przemysłu chemicznego, w nowoczesnej jego postaci. Niezależnie od inicjatywy przemysłowej, opartej na kalkulacjach i motywach czysto gospodarczych, zaczęły się rozlegać głosy, nawołujące do popierania wytwórczości chemicznej, w imię polskiej racji stanu. Takie hasła, powstające samorzutnie i niezależnie w różnych ośrodkach kraju, znalazły najwybitniejszy swój wyraz w poczynaniach grupy osób, zjednoczonych wspólną ideologją w ramach warszawskiej Sekcji Popierania Przemysłu Chemicznego (dość luźno złączonej z Polskiem Towarzystwem Chemicznem). Duchowym przywódcą Sekcji był Prof. Ignacy Mościcki, wykładający wówczas w Politechnice Lwowskiej, lecz bywający dość często w Warszawie. Jego wybitne prace naukowe, a jednocześnie twórcze pomysły ogarniające całokształt potrzeb przemysłu chemicznego w Polsce, były bodźcem dla poczynań Sekcji i zachętą dla tworzenia planów przyszłości, opartych na bardzo szerokich podstawach.

Wiosną 1920 r. Zarząd Polskiego Towarzystwa Chemicznego powziął myśl zorganizowania dyskusji, poświęconej omówieniu poczynań Rządu i czynników społecznych w kierunku podźwignięcia przemysłu chemicznego w naszym kraju. Organizacji zebrań dyskusyjnych podjął się jeden z ruchliwych działaczy S. P. P. Ch., p. Inż. W. Płużański. Zebrania poświęcone tej sprawie odbyły się w dniach 15 kwietnia, 22 kwietnia i 5 maja 1920 roku, przy licznym udziele członków Towarzystwa i zaproszonych przedstawicieli urzędów państwowych, obydwóch Izb Ustawodawczych, oraz przemysłowców i reprezentantów finansjery. W wyniku szeregu wygłoszonych referatów, oraz przeprowadzonej nad nimi dyskusji, opracowane zostały „Wnioski i uwagi Polskiego Towarzystwa Chemicznego w sprawie uruchomienia przemysłu chemicznego w Polsce".

Interesujące jest — obecnie po 14-stu latach — zbadać w jakiej mierze wysunięte

wówczas wnioski miały charakter konkretny, jakie postulaty zostały zrealizowane, jakie zaś oparte na przesłankach przejściowych lub zgoła fantastycznych. Jednocześnie — można się pokusić o naszkicowanie pewnego dalszego etapu w programowym rozwoju naszej chemicznej wytwórczości.

Zacznijmy od wniosków, które w swoim czasie były zupełnie uzasadnione, które jednak obecnie są całkiem przebrzmiałe. Trudno bez uśmiechu odczytywać postulaty dostatecznego aprowidowania w żywność niektórych fabryk małopolskich. Żądania zaopatrywania w węgiel fabryk chemicznych i apel w kierunku rozwinięcia produkcji spirytusu oraz wezwanie do urzędów państwowych o oszczędność używania papieru wobec niedostatecznego tempa produkcji — są charakterystycznem znamiemien przeżywanych wówczas trudności. Przeszkody w sprowadzaniu niektórych surowców chemicznych z zagranicy proponowano pokonywać przy pomocy tranzakcyj kompensacyjnych. Oczywiście — kompensacja miała służyć celom odwrotnym w porównaniu z okresem obecnym. Jeden z wniosków porusza sprawę braku kwasu siarkowego, szczególniej dymiącego. Wogóle zaś — sprawa zaopatrzenia naszego przemysłu chemicznego w dostateczną ilość surowców, naprzykład w saletrę chilijską, znajduje odbicie w szeregu wniosków.

Uchwały podkreślające doniosłość istnienia niektórych instytucyj obecnie już zniesionych, jak np. Państwowej Rady Chemicznej, Sekcji Chemiczno-Sanitarnej G. U. Z. A. oraz postulat stworzenia specjalnego banku dla przemysłu chemicznego ze znaczną częścią akcyj imiennych — muszą nam się wydać obecnie mało realne.

Natomiast większość postulatów niewątpliwie trafnie ujmowała splot ówczesnych zagadnień i zapewne odegrała rolę twórczą przy wskazywaniu najodpowiedniejszych rozwiązań. Zarówno wniosek „najprędszego utworzenia Państwowego Instytutu Chemiczno-Technicznego" jak i „śpieszne zjednoczenie przemysłowców w związek zawodowy" zostały jak wiadomo — zrealizowane w całej rozciągłości.

Wniosek przeprowadzania systematycznych studjów celem odnalezienia i wyzyskania na ziemiach polskich surowców chemicznych jest realizowany przez Państwowy Instytut Geologiczny i inne instytucje. Prace w tym kierunku doprowadziły do wykrycia nowych pokładów soli, pirytów, soli potasowych.

Postulaty dotyczące konieczności powołania do życia i rozwinięcia na wielką skalę wytwórczości związków azotowych, nawozów fosforowych, środków wybuchowych, wyrobów gumowych — doczekały się urzeczywistnienia w rozmiarach nietylko odpowiadających intencjom wnioskodawców, lecz w skali niepomiernie wyższej.

Wnioski, dotyczące racjonalnej polityk. celnej, komunikacyjnej, traktatowej i t. di oraz wskazujące na konieczność pewnych ułatwień dla specjalnych dziedzin przemysłu chemicznego, zostały też naogół uwzględnione przez czynniki decydujące, z temi jedynie modyfikacjami, jakie wskazywało samo życie.

Nawoływania zwrócone do sfer przemysłowych w kierunku poparcia badań naukowych, pracowni, bibliotek, instytucyj chemicznych oraz okazania pomocy materjalnej dla młodzieży poświęcającej się studjom chemicznym — nie przebrzmiały bez echa. Mamy wszak kilka fundacyj naukowych i stypendjalnych, że wymienimy tylko fundusz imienia Zygmunta Toeplitza, fundusz Sp. Akc. „Radocha". W szeregu większych przedsiębiorstw założono laboratorja chemiczne badawcze i twórcze, dobrze wyposażone i rozporządzające pierwszorzędnym zastępem współpracowników. Te pracownie przyczyniają się do postępu nietylko wiedzy technicznej, ale są jednocześnie placówkami naukowemi.

Zasadnicza tendencja „Wniosków", domagająca się zwrócenia specjalnej uwagi na rozwój przemysłu chemicznego, znalazła potęgujące się z biegiem czasu zrozumienie wśród szerokich sfer naszego społeczeństwa. Czynnikiem współdziałającym uświadomieniu były liczne odczyty z dziedziny technologji chemicznej, urządzane w prowincjonalnych miastach, a także szereg wydawnictw, oświetlających wagę problematów chemicznych[1]).

Można stwierdzić, że pomimo różnych wstrząsów i przesileń, — przemysł chemiczny w Polsce od r. 1920 rozrósł się wszechstronnie. Zapełnione zostały dotkliwe luki przez powołanie do życia fabrykacji syntetycznych półproduktów organicznych, stężonego kwasu azotowego, chloru ciekłego i wielu innych związków i artykułów chemicznych. Pogląd: „całokształt przemysłu chemicznego tworzy konsekwentny i zwarty system produkcyjny, w którym nie powinno brakować ważnych ogniw" nietylko stał się przeświadczeniem inteligentnego ogółu, ale co ważniejsze — doznał prawie całkowitego wcielenia w postaci istniejącego zespołu fabryk chemicznych w kraju.

Jak można sobie wyobrazić przyszły rozwój przemysłu chemicznego w Polsce? Oczywiście — ogólny kierunek będzie zależny od powszechnych tendencyj i postępów, gdyż Polska nie jest krajem izolowanym od świata. Jednak nasze własne aspiracje oraz specyficzne uzdolnienia i zainteresowania powinny odegrać doniosłą rolę przy kształtowaniu się polskiej wytwórczości chemicznej w nadchodzących dziesięcioleciach.

Badania naukowe lat ostatnich wykazały,

---

1) Szczególnie dodatnią rolę odegrały dwie książki Inż. Eugenjusza Kwiatkowskiego: „Węgiel kamienny jako surowiec chemiczny" (Lwów, 1921) i „Zagadnienia przemysłu chemicznego na tle wielkiej wojny" (Warszawa 1923).

że materja posiada liczne właściwości, mało znane i prawie zupełnie niewyzyskane. Dość wspomnieć o promieniowaniu materji, o rozkładzie pierwiastków, o zjawiskach istnienia izotopów i t. p. Niewątpliwie bliska przyszłość będzie okresem usiłowań technicznego wyzyskania tych właściwości.

Wydaje się zwłaszcza, że dysocjacja pierwiastków i budowa innych będzie przedmiotem wielkich możliwości w dziedzinie syntezy chemicznej. Zapewne niedaleka przyszłość przyniesie definitywne rozwiązanie problematu kauczuku syntetycznego. Synteza węglowodorów i ich pochodnych, na drodze bezpośredniego łączenia pierwiastków, rozpowszechnia się coraz bardziej.

Można przewidywać rychłą realizację syntezy celulozy, a następnie białka.

Badania chemiczno-techniczne doprowadzą niewątpliwie do wytwarzania środków, chroniących wyroby metalowe i drewniane od niszczących wpływów powietrza i wody. Opracowane będą konserwujące środki, zapobiegające rozkładowi materjałów i zapasów spożywczych. Przemysł chemiczny, gdyby rozwiązał zagadnienie metod budowania tanich a trwałych dróg bitych, zasłużyłby się Polsce rzetelnie.

Tworzenie nowych środków leczniczych, tak intensywne w ostatnich czasach, zapewne będzie prowadzone z coraz większem napięciem. Wszak tyle jeszcze nieuleczalnych chorób trapi ludzkość, tyle gatunków mikrobów czeka na poskromiciela!

A równocześnie — jak z puszki Pandory — będą z laboratorjów i fabryk chemicznych okazywać się nowe i coraz straszliwsze środki wybuchowe i bojowe gazy trujące. Współzawodniczyć z niemi będą wciąż nowe, wciąż doskonalsze środki ochrony od tych niebezpieczeństw.

W płaszczyźnie gospodarczej — należy oczekiwać celowej racjonalizacji przemysłu chemicznego, opartej na prawidłowej organizacji, na stałem dążeniu do zmniejszenia kosztów produkcji m. in. drogą podziału pracy między wytwórniami, na harmonizowaniu wytwórczości z rozmiarami i wymaganiami spożycia. Zniknie zapewne mistyka racjonalizacyjna, przypisująca specjalne znaczenie symbolom i terminologji, ale pozostanie istotna treść racjonalizacji: krytyczny stosunek do wszelkich szablonów i formułek, nieustający pęd do doskonalenia metod.

Szybki przyrost ludności w Polsce i stopniowe wznoszenie się poziomu wymagań życiowych musi doprowadzić do ilościowego zwiększenia produkcji chemicznej i do jej dalszego różniczkowania.

Bez względu na to, jakiemi drogami potoczy się postęp techniczny i gospodarczy — musimy wierzyć, że polska wytwórczość chemiczna nie znajdzie się na szarym końcu w światowym zespole stosunków. Przyszłość naszego kraju i żywotne interesy społeczeństwa wymagają potężnego przemysłu chemicznego w Polsce i nieustannego jego rozwoju.

RÉSUMÉ.

L'expérience de la dernière guerre a créé une tendance à développer l'industrie chimique polonaise. Les résultats de cette tendance, grâce à la coordination exacte des efforts entrepris dans ce but, peuvent être jugés favorablement. L'accroissement de la production chimique continuera sans doute en raison des conditions spéciales et des besoins particuliers de l'organisme économique polonais.

Polska racja stanu a rozwój przemysłu chemicznego

La raison d'état polonaise et le développement de l'industrie chimique

Inż. Tadeusz ZAMOYSKI

Nadeszło 26 czerwca 1934

Celem niniejszych rozważań jest próba naszkicowania podejścia do zagadnienia rozwoju przemysłu chemicznego pod kątem widzenia polskiej racji stanu. Z zespołu czynników, składających się na pojęcie racji stanu, jako najwyższego kryterjum działalności — w danym wypadku gospodarczej — w imię dobra Państwa, zgóry wyeliminować należy elementy najbardziej zmienne, o charakterze konjunkturalnym. Te bowiem elementy uwzględnione być mogą tylko wtedy, gdy idzie o doraźne rozstrzygnięcie aktualnego zagadnienia; pragnąc natomiast ustalić, jaki kierunek rozwojowy polskiego przemysłu chemicznego zdaje się najściślej biec po linji interesów Państwa, trzeba mieć na uwadze wyłącznie najtrwalsze, niezmienne, przynajmniej na przestrzeni kilku lat dziesiątków — elementy polskiej racji stanu. Innemi słowy, chodzi o odpowiedź na pytanie, jakie systematyczne posunięcia winno stosować Państwo wobec przemysłu chemicznego i jakie nastawienie samego przemysłu jest najwłaściwsze, aby zapewnić mu rozwój, najbardziej dla interesów tegoż Państwa korzystny i to zarówno w czasie pokoju, jak na wypadek wojny.

Poruszone zagadnienie nie ma bynajmniej charakteru akademickiego, przeciwnie — w Państwie współczesnem racja stanu stanowi z reguły czynnik nadrzędny, któremu działalność wszystkich składowych pierwiastków Państwa musi być podporządkowana. W imię racji stanu dokonywane są niekiedy posunięcia, które np. na odcinku życia gospodarczego

mogą nie być zgodne z węższym interesem danego przemysłowca, czy grupy przemysłowców, mogą być nawet dla nich zgoła bolesne. Podkreślić należy zaraz na początku, że w takiem ujęciu omawiane zagadnienie nie pokrywa się bynajmniej z naturalnemi możliwościami rozwoju produkcji chemicznej w Polsce, czyli z ograniczeniem zasięgu tego przemysłu wyłącznie do naszych zasobów surowcowych; może też w wielu punktach nie odpowiadać postulatom poszczególnych działów wytwórczości chemicznej, a tem mniej dezyderatom przemysłowca, jako ośrodka dyspozycji kapitalistycznej.

Zarówno jednak partykularne interesy grupy gospodarczej, jak i partykularne niekiedy dążenia myśli biurokratycznej muszą ustąpić na plan drugi wobec właściwie rozumianej racji stanu.

Jeżeli w zaraniu odrodzonej Państwowości Polskiej domagano się od przemysłu chemicznego przedewszystkiem śpiesznej odbudowy i szybkiego uruchomienia fabryk, a wszystkie ówczesne dążenia w tym właśnie zmierzały kierunku, to obecne nastawienie rozwoju przemysłu chemicznego na wektor racji stanu musi mieć inny zgoła charakter. Ilustracją zasadniczo odmiennych stosunków wówczas i teraz może być zestawienie przywozu do Polski kilku typowych dla przemysłu chemicznego artykułów. Za podstawę porównań najwłaściwiej jest przyjąć import w pierwszym roku przyłączenia do Rzeczypospolitej Górnego Śląska (rok 1923) i okres o dziesięć lat późniejszy, przyczem zestawić należy tonnaż przywozu, nie zaś jego wartość[1]):

	Nazwa towaru	1923 w kwintalach	1933 w liczb. zaokrągl.
1.	Sole potasowe	1 128 400	3 200
2.	Nawozy sztuczne . .	426 800	19 500
3.	Sole amonowe	63 500	70
4.	Materjały wybuchowe.	15 300	45
5.	Środki lecznicze . . .	42 900	2 500
6.	Barwniki	7 200	2 700
7.	Lakiery	9 100	570
8.	Oleje roślinne	114 800	60 000
9.	Mydło	24 400	660
10.	Klej	1 600	300
11.	Margaryna	7 700	360

Jak widać z tablicy, import wielu artykułów chemicznych, w znacznych ilościach przywożonych przed dziesięciu laty, spadł obecnie — wobec rozwoju polskiej produkcji — bardzo znacznie, nosząc też charakter raczej przypadkowy (np. w zakresie soli amonowych, materjałów wybuchowych, margaryny i t. d.) W innych znowu pozycjach, import w 1933 r. obejmuje przeważnie niewytwarzane w kraju gatunki towarów i choć istnieje nadal, jednak zmalał dość poważnie: rozwój przemysłu polskiego pozwolił na zastąpienie znakomitej części przywozu produktem krajowym. Do tej kategorji importu zaliczać można przywóz barwników, środków leczniczych i t. d. Zbędny wydaje się przywóz w 1933 nawozów azotowych (przeważnie siarczanu amonu), ale zato saldo obrotów zagranicznych (nadwyżki wywozu nad przywozem) kształtuje się bardzo korzystnie, wynosząc około 380 000 *q*. Import gotowych olejów roślinnych, który w przeciągu dziesięciolecia spadł o połowę, zmaleje jeszcze znaczniej w 1934 — wobec uruchomienia krajowych ośrodków produkcji olejów roślinnych. Równolegle ze spadkiem zbędnego importu gotowych olejów, wzrasta pożyteczny przywóz surowca egzotycznego (z 1 500 *q* w r. 1923 do 815 000 *q* w 1933 r.), co też powoduje zmniejszenie ujemnego salda obrotów z zagranicą artykułami tłuszczowemi (z 80 miljonów złotych nadwyżki importowej w 1928 r. do 22 miljonów zł. w 1933 r.).

Jeżeli wreszcie zestawić ogólne z zagranicą obroty artykułami przemysłu chemicznego, to okazuje się, że saldo ujemne tych obrotów maleje z roku na rok: w 1927 r. wynosiło 300 miljonów złotych, w r. 1933 — już tylko 81 miljonów złotych. Oczywiście, przyczyn tego zjawiska szukać należy nietylko w zaniechaniu zbędnego importu, lecz również w zmniejszeniu się ogólnych naszych obrotów towarowych z zagranicą (w przywozie z 2 892 milj. zł. w r. 1927 do 827 milj. zł. w r. 1933; w wywozie zł. 2 515 milj. zł. w r. 1927 do 960 milj. zł. w r. 1933). Ale poważny bardzo wpływ na zmalenie salda ujemnego w chemicznym bilansie handlowym wywarł również, jeśli nie przedewszystkiem, na wielką miarę uskuteczniony rozwój polskiego przemysłu chemicznego.

Brakującemi jeszcze przed ośmiu laty ogniwami w łańcuchu przemysłowych przemian chemicznych w naszym kraju były: wytwórczość syntetycznych związków azotowych, chloru ciekłego i półproduktów organicznych. Dzisiaj luki te zostały całkowicie niemal zapełnione. W okresie, gdy Prezydentem Rzeczypospolitej jest twórca wielu nowych metod przemysłowo-chemicznych, entuzjasta najściślejszej współpracy nauki z techniką, niestrudzony badacz naukowy, Prof. Dr. Ignacy Mościcki: powstają Mościce, dźwiga się Zgierz, rosną nowe placówki chemiczne.

Przemysł chemiczny narasta stopniowo, budzi coraz głębsze zainteresowanie i zrozumienie. Brak mu jednak od wewnątrz ważnego czynnika rozwojowego: koordynacji poczynań. Od czasu do czasu powstają nowe placówki przemysłowe, które nie legitymują się twórczą inicjatywą, lecz wyzyskując chwilową konjunkturę podejmują produkcję chemiczną, oddawna już w kraju istniejącą, stojącą na wysokim poziomie, i pokrywającą za-

[1]) W 1923 r. istniała jeszcze waluta markowa, nie nadająca się do porównań nawet w przeliczeniu na stałą jednostkę walutową, wobec znacznych podówczas wahań kursowych. Pewne trudności w zestawieniach powoduje fakt innego grupowania pozycyj przywozowych w statystyce handlu zagranicznego za 1923 r. i 1933. Z temi więc zastrzeżeniami należy przyjąć zestawienia przywozu.

potrzebowanie rynku. Nie wnoszą przytem żadnych nowych metod, a nawet ulepszeń. Nie pracują na eksport. Nie licząc się z naturalną granicą zapotrzebowania, powodują nadprodukcję i wszystkie płynące z niej zgubne skutki. Podrywają w ostatecznym wyniku egzystencję zarówno swoją jak innych producentów i przyczyniają się do osłabienia, nie zaś do wzmocnienia podstaw polskiej wytwórczości chemicznej. Tymczasem ten sam aparat ludzki, ten sam kapitał i wiadomości techniczne z reguły wystarczają do uruchomienia gałęzi produkcji, nieistniejących dotychczas w kraju.

Skierowanie inicjatywy produkcyjnej ku nowym dziedzinom wytwórczości, nie zaś ku dublowaniu już istniejącej, jest jednym z naczelnych postulatów racji stanu pod adresem przemysłu chemicznego — niezgodnym zresztą często z doraźnym interesem przedsiębiorcy. Ten bowiem z reguły bodaj idzie po linji najmniejszego oporu i najchętniej podejmuje produkcję towaru wprowadzonego, rentującego się — jak widać z działalności istniejących już placówek wytwórczych. Nowe artykuły (choćby nawet w znaczniejszych ilościach importowane) przedstawiają już pewne ryzyko. Konieczność zbadania rynku, opracowania metody, przeprowadzenia ścisłej kalkulacji, ocena możliwości dumpingu zagranicznego — to wszystko elementy prac przygotowawczych, które muszą być niezwykle starannie i dokładnie przeprowadzone przed przystąpieniem do produkcji. Lecz najszczegółowiej nawet opracowane przewidywania mogą się nie sprawdzić, rentowność zaś produkcji nowego artykułu zawieść. I tu właśnie tkwi ryzyko, którego obawiają się przedsiębiorcy dublujący istniejącą już produkcję. Nie stanowią też oni dodatniego dla Państwa elementu: przeciwnie, często są zbędnym balastem dezorganizującym rynek i wprowadzającym zamęt w produkcji.

Racja stanu wymagać musi od inicjatywy prywatnej podejmowania nowych dziedzin wytwórczości. Ta sama jednak racja stanu każe otaczać je szczególnie troskliwą opieką. Jeśli przejrzeć dokładnie zestawienia importowanych do Polski artykułów chemicznych, to zaobserwować można ciekawe zjawisko. Oto brak w Polsce naogół produkcji drobniejszych artykułów chemicznych, w poszczególnych pozycjach niewielką może wartość przedstawiających, ale w ogólnej sumie sięgających miljonów złotych. Są to bądź pewne sole nieorganiczne, bądź kompozycje używane we włókiennictwie, garbarstwie, papiernictwie, bądź specjalnego typu barwniki, bądź specyfiki lecznicze, bądź preparaty fotograficzne i długi szereg innych artykułów. Zbyt to są drobne ilości, aby poważnie można niemi zainteresować wielki przemysł chemiczny. Ale cóż za możliwości dla drobnych przedsiębiorstw, zatrudniających kilku czy kilkunastu robotników, lecz pracujących pod bezpośredniem kierownictwem chemików. W Polsce naogół brak jest drobnych warsztatów chemicznych, któreby wyspecjalizowały się w nielicznej grupie preparatów. Niema owych laboratorjów na skalę techniczną, preparatyki w zakresie przemysłowym, kwitnącej np. we Francji. Młody chemik, który wkrótce po skończeniu studjów, podejmie samodzielną pracę w takim właśnie zakresie, niewątpliwie znacznie szersze ma przed sobą możliwości, niż szukając posady w przemyśle lub w urzędzie.

Każda wytwórczość — również drobna — mieć musi jednak zapewnioną pewną ochronę swej działalności, zwłaszcza w pierwszych latach pracy. Ochronę tę stanowi stawka celna, kontyngent przywozowy, taryfa kolejowa, Mogą one odegrać i istotnie odgrywają ważną rolę, szczególnie doniosłą przy podejmowaniu decyzji o uruchomieniu nowego działu pracy. Przykładowo wskazać można, że fabrykacja półproduktów organicznych, lub mas plastycznych (typu bakelitu) powstała w Polsce dopiero wówczas, gdy zapewniono tym działom odpowiednią ochronę celną. To też racja stanu nakazuje czynnikowi urzędowemu roztoczenie pilnej opieki nad każdą nową dziedziną chemicznej wytwórczości, gdyż uzupełnia ona łańcuch przemian chemicznych. Nie na tem jednak koniec. Przemysł chemiczny stanowi pewną zamkniętą całość i dlatego też ochrona jego musi być jednolita i konsekwentna. Nie może ograniczać się do pewnych tylko grup lub towarów, ani też chronić półfabrykat w innym, wyższym lub niższym stopniu — niż produkt finalny.

Państwu bowiem zależy w mniejszym stopniu na prosperacji jednego — choćby bardzo ważnego, lecz oderwanego od całokształtu przedsiębiorstwa produkcyjnego — niż na istnieniu zamkniętego łańcucha wytwórczych przemian chemicznych. I to jest właśnie zasadniczy probierz, którym kierować się musi racja stanu, rozważając każdy problemat przemysłu chemicznego, zarówno w ośrodku dyspozycji państwowej, jak przemysłowej.

Ten pogląd musi być również honorowany np. przy negocjowaniu traktatów handlowych. Każde posunięcie polityki handlowej w zakresie przemysłu chemicznego winno być, nie wypadkową targów między rokującemi stronami, lecz przemyślaną konsekwencją zbadania wyników, jakie pociągnie za sobą dla całego przemysłu chemicznego takie lub inne postanowienie traktatowe.

Oczywiście, niewolno się łudzić, że ochrona celna jest jedynym czynnikiem rozwoju przemysłu. Nie należy też ze stawki celnej stwarzać tabu gospodarczego. Przeciwnie, cieplarniana atmosfera może doprowadzić niekiedy do marazmu i zaniechania jakichkolwiek postępów, najniezbędniejszych właśnie w prze-

myśle chemicznym. Dlatego też racja stanu każe przemysłowcowi skrupulatnie śledzić rozwój zagranicznej produkcji chemicznej; przystosowywać swe ceny do cen zagranicznego rynku wewnętrznego; gatunki, rodzaje i odmiany — do faktycznych potrzeb rynku zbytu. Tylko bowiem wówczas przemysł odpowie wymaganiom, jakie stawiać mu musi Państwo i życie: dobrej, taniej i kompletnej produkcji.

Wśród innych elementów wszechstronnego —a więc w imię racji stanu jedynego — kierunku rozwoju wytwórczości chemicznej, wskazać należy przedewszystkiem na dwa podstawowe: to studja nad wyzyskaniem i faktyczne stosowanie krajowych surowców, tudzież intensywne naukowe badania chemiczne.

Doświadczenie lat ubiegłych uczy, że doniedawna nie wiedzieliśmy np. o zaleganiu w Polsce wysokoprocentowych i o znacznym stopniu czystości pirytów; nie są dokładnie zbadane kujawskie pokłady soli potasowych; bogactwa mineralne Wołynia stanowią wciąż jeszcze wielką niewiadomą. Ponadto,wskazać można na wielkie możliwości potencjalne, tkwiące w rozszerzeniu obsiewu nasion oleistych i znaczniejszem, niż obecnie, oparciu przemysłu tłuszczowego na polskim surowcu. To też podjęcie czy zintensyfikowanie właściwych badań i produkcyj stanowi niezłomną konieczność, celem opierania warsztatów przetwórczych o własny surowiec tam wszędzie, gdzie jest to możliwe.

Jeśli chodzi o napięcie badawczych twórczych prac chemicznych, to sprawa ta jest dostatecznie jasna i bezsporna. Może wymagała pewnego uzasadnienia — zwłaszcza porównawczego z Niemcami — w okresie pierwszych lat naszego wskrzeszonego bytu państwowego.

Dzisiaj — chodzi tylko o jaknajbliższą współpracę nauki z przemysłem, o nieustający kontakt pracowni badawczych z warsztatem fabrycznym, o jeszcze większe zbliżenie badacza naukowego z technikiem.

Niekiedy wysuwana bywa teza obowiązku eksportu artykułów chemicznych, w imię konieczności państwowych. Jest to bezwątpienia zagadnienie doniosłe, ale mające raczej charakter aktualny. Trudno sobie bowiem wyobrazić, aby Polska miała opierać saldo czynne swego bilansu handlowego na eksporcie chemikalij. W wywozie naszym decydującym elementem jest wywóz rolny, surowcowy i hutniczy; to też racja stanu wymagać musi od naszego przemysłu chemicznego wysiłków nietyle ku wzmożeniu eksportu — pozostawiając to zagadnienie do dalszych etapów rozwoju przemysłu chemicznego — ile ku zaniechaniu importu. Musimy równać front na zmniejszenie salda ujemnego w obrotach handlowych z zagranicą artykułami chemicznemi (w r. 1933 wywóz 51 milj. zł., przywóz 132 milj. zł., różnica na niekorzyść bilansu handlowego 81 milj. zł.) przez uruchomienie coraz to nowych, nieistniejących dotychczas działów wytwórczości chemicznej, nie zaś przez rozszerzanie już istniejących, licząc na zawodne możliwości eksportowe.

Próba przeanalizowania perspektyw rozwojowych przemysłu chemicznego nieuchronnie doprowadzić musi do jednego wniosku: racja stanu wymaga kompletnego, zamkniętego łańcucha przemysłowych przemian chemicznych, gdyż *Państwu zależy na istnieniu całokształtu produkcji chemicznej*, nie zaś na prosperacji niektórych tylko przedsiębiorstw produkcyjnych.

Z tego zasadniczego stanowiska płynąć powinny wszelkie posunięcia zarówno polityki gospodarczej Państwa, jak prywatnej inicjatywy przemysłowca, bez względu na doraźny interes jednostki. Przykładowo wskazać można kilka tez (nie wyczerpujących zresztą całokształtu zagadnienia), które zmierzają do utrwalenia warunków takiego rozwoju przemysłu chemicznego, jaki mu nakazuje racja stanu. Oto one:

równomierny rozwój wszystkich gałęzi przemysłu chemicznego bez przerostów produkcyjnych, ale też nie niżej miary zapotrzebowania wewnętrznego,

niepowtarzanie istniejących już produkcyj, lecz kierowanie inicjatywy twórczej ku niewyzyskanym jeszcze możliwościom,

równomierność opieki Państwa w stosunku do wszystkich gałęzi przemysłu chemicznego. Mniej wydatna bowiem ochrona jednej z gałęzi produkcji pociąga za sobą zachwianie równowagi w całej wytwórczości chemicznej i powoduje rekoszetem szkody w najważniejszych działach przemysłu chemicznego,

intensywne kontynuowanie badań nad surowcami dla przemysłu chemicznego i opieranie produkcji na surowcach krajowych, korzystając z zagranicznych tylko wówczas, gdy w kraju brak jest równorzędnych,

wzmożenie napięcia badawczych prac chemicznych, z głównym celem najracjonalniejszego i najbardziej wydajnego przerobu surowców krajowych, zwłaszcza zaś takich, które nie są jeszcze przemysłowo wyzyskane.

RÉSUMÉ.

La raison d'etat exige que l'industrie chimique devienne une chaîne continue de productions consécutives, embrassant toutes les branches de la production chimique. Ce but ne peut être atteint qu'en observant les principes suivants:

développement égal et simultané de toutes les branches de l'industrie chimique, sans excès du chiffre des productions, mais non pas au-dessous des besoins du marché intérieur;

abstention d'une multiplication de productions déjà existantes, et essai de diriger plutôt l'initiative vers des branches d'activité industrielle possible dont le profit n'a pas encore été tiré;

protection de l'État (tarifs douaniers, interdictions d'importation, tarifs ferroviaires etc.), assurée pareillement à toutes les branches de l'industrie chimique formant la chaîne;

continuation intense des recherches et des études chimiques guidée surtout par l'idée de baser la production chimique sur les matières premières du pays, particulièrement sur celles dont aucun profit industriel n'a encore été tiré.

ZARZĄD

Warszawa 7 grudnia 1934 r.

Najdostojniejszemu
Panu Profesorowi Doktorowi
IGNACEMU MOSCICKIEMU
Prezydentowi Rzeczypospolitej
Polskiej, znakomitemu uczone-
mu i technikowi symbolizujące-
mu swą pracą nierozerwalność
nauki i przemysłu
na 30 lecie
pracy naukowej
w hołdzie
Związek Przemysłu Chemicznego Rzeczypospolitej Polskiej

Edward Natanson

DYREKCJA

ADRES OFIAROWANY PRZEZ ZWIĄZEK PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO R. P. PANU PREZYDENTOWI RZECZYPOSPOLITEJ W DNIU JUBILEUSZU JEGO 30-LECIA PRACY NAUKOWEJ.

O rafinacji parafiny siarczanem żelazowym

Essais de raffinage de la paraffine au moyen de $Fe_2(SO_4)_3$

Z. Z. BILUCHOWSKI i R. DOBROWOLSKI

„Polmin" Państwowa Fabryka Olejów Mineralnych w Drohobyczu

Nadeszło 21 lipca 1934

W szeregu doniosłych i ciekawych zagadnień z dziedziny technologji chemicznej, przemyślanych i opracowanych przez prof. E. Suchardę w laboratorjum Politechniki Lwowskiej, znalazło się również zagadnienie dla przemysłu naftowego bardzo ważne, a mianowicie zastosowanie nowych środków rafinacyjnych dla produktów naftowych.

Prof. E. Sucharda, ustaliwszy własności rafinacyjne siarczanu żelazowego, zastosował go do oczyszczania surowej parafiny. Próby laboratoryjne dały ciekawe i dodatnie wyniki, które były punktem wyjścia do dalszych badań laboratoryjnych i ruchowych w rafinerji „Polmin" P. F. O. M. w Drohobyczu i w rezultacie dały podstawę do odpowiedniego zgłoszenia patentowego.

Zagadnienie to starannie i dokładnie zostało opracowane przez inż. J. Limbachową w laboratorjum „Polminu". Dla zupełnego opanowania całokształtu zagadnienia, praca podzielona została na takie stadja, w których uwydatniły się wszystkie szczegóły tego tematu. Ustalono kolejno: ilość potrzebnego do rafinacji siarczanu żelazowego, najkorzystniejszą temperaturę reakcji, wreszcie stosowanie mieszania mechanicznego, lub powietrzem, oraz konieczność użycia środków neutralizujących i wybielających, a wkońcu zwrócono uwagę na zapach zrafinowanej zapomocą siarczanu parafiny, ta bowiem właściwość ma ostatnio duże znaczenie handlowe.

W uwidocznionych poniżej tablicach podane są wyniki prób laboratoryjnych w ich poszczególnych stadjach.

Tablica I wykazuje, że działalność rafinacyjna siarczanu żelazowego nie przebiega zupełnie, a przynajmniej bardzo powoli, w temperaturach poniżej 100° i że rafinacja przeprowadzona w zbyt wysokiej temperaturze nie poprawia wyników, lecz powoduje zwiększenie strat na parafinie. Szybkość zmian siarczanu żelazowego zależna jest od wysokości temperatury.

Otrzymana po odfiltrowaniu siarczanu parafina wykazała własności szybkiego ciemnienia, czemu jednak zapobiega ługowanie. Podczas prób stosowano również dodawanie 5% ilości siarczanu w dwóch porcjach, przyczem zauważono, że pierwsza dawka reaguje szybko i daje parafinę znacznie jaśniejszą od surowej, druga zaś porcja reaguje znacznie powolniej, z mniejszym efektem rafinacyjnym. Próbki zrafinowanej w ten sposób parafiny nie różniły się od próbek zrafinowanych 5% siarczanu w jednej dawce.

Również określone zostało minimum siarczanu potrzebnego do rafinacji, w warunkach ustalonych, na 5%. Stwierdzono też, że dodatek siarczanu żelazowego przekraczający 5%, a dochodzący nawet do 10%, nie dawał lepszych efektów.

Przy próbach tych stosowano mieszanie mechaniczne w celu usunięcia możliwości utlenienia tlenem powietrza.

Analiza siarczanu żelazowego po rafinacji, wykazała zawartość: około 12,5% składników organicznych z około 3,42% siarki, około 50% niezużytego siarczanu żelazowe-

TABLICA I.

Nr. próby	Ilość użytego do rafinacji siarczanu żel.	Temperatura parafiny w czasie rafinacji w °C	Czas mieszania mechanicznego rafin. parafiny *w min*	Zmiany zachodzące z siarczanem w czasie rafinacji	Ługowanie i mycie	Barwa otrzymanej parafiny	Uwagi
1	5%	85°—90°	40	bez zmian	ługowano	żółta	
2	5%	85°—90°	120	słabo pociemniał	ługowano	żółta	
3	5%	130°	50	poczerniał	ługowano i myto	biała z żółtym odcieniem	W czasie mieszania po 30 *min* siarczan pociemniał i wydzielał SO_2
4	5%	150°	10	poczerniał	ługowano	biała z żółtym odcieniem	Część próbki pozostawiona nieługow. po pewnym czasie pociemniała na kolor brunatny
5	5%	180°	10	poczerniał	ługowano	biała z żółtym odcieniem	

TABLICA II.

Nr. próby	Ilość użytego siarczanu żelaza	Temperatura parafiny w czasie rafinacji w °C	Mieszanie mechaniczne lub powietrzem	Ługowanie i mycie. Neutralizacja sodą	Zapach otrzymanej parafiny
1	5%	150°	powietrzem	ługowano i myto	zapach wyraźny
2	5%	160°	mechaniczne	ługowano	zapach słabszy
3	5%	160°	mechaniczne	ługowano i myto	zapach bardzo słaby
4	5%	130°	mechaniczne	ługowano i myto	ślady zapachu — zupełnie znika
5	5%	130°	powietrzem	ługowano i myto	zapach silniejszy jak próbki Nr. 4
6	5%	130°	powietrzem	neutralizacja sodą	zapach dość wyraźny

TABLICA III.

Nr. próby	Ilość użytego siarczanu żelaza	Ilość użytej sody	Odbarwienie		Barwa otrzymanej parafiny	Zapach otrzymanej parafiny
			Ilość Tonsilu	Ilość Florydyny		
1	5%	0,5%	1,5%	—	biała	zapach słaby
2	4%	0,5%	1,5%	—	biała	zapach słaby
3	5%	0,5%		1,5%	biała	zapach słaby

go, kilku procentów siarczanu zredukowanego do tlenku, wreszcie siarczan żelazawy.

W dalszych próbach ustalono najodpowiedniejsze warunki rafinacji, konieczne dla usunięcia silnego zapachu i zabarwienia parafiny. Są one zestawione w tablicy II.

Jak z powyższego wynika, najlepsze warunki rafinacyjne ze względu na zapach, posiada próbka parafiny Nr. 4, jednak w dalszym ciągu prób, ługowanie i mycie wodą, jako niezbyt praktyczne, zastąpione zostało neutralizacją parafiny zapomocą sody. Początkowo próbki wykazywały wprawdzie, wzrost zapachu, jednak w dalszych doświadczeniach znaleziono sposób usunięcia tej wady.

Jak wyżej wspomniano, parafina po rafinacji samym siarczanem żelazowym, a nawet po ługowaniu i myciu, zczasem ciemniała stosunkowo znacznie, to też aby temu zapobiec, użyto do ostatecznego wybielenia parafiny ziem odbarwiających Tonsilu i Florydyny. Po zastosowaniu tych środków, parafina uzyskała zupełnie biały kolor, wykazując równocześnie jedynie słaby zapach (tablica III).

Z szeregu opisanych powyżej prób laboratoryjnych wyciągnęła p. inż. Limbachowa następujące wnioski co do rafinacji parafiny siarczanem żelazowym:

1) Temperatura rafinacji winna leżeć w granicach między 130 — 150°,

2) Siarczan żelazowy należy stosować w ilości około 5%, w jednej lub dwóch porcjach,

3) Jako korzystniejsze winno być stosowane podczas rafinacji mieszanie mechaniczne, bowiem wówczas uzyskuje się pod względem koloru i zapachu lepszą parafinę.

4) Po zrafinowaniu siarczanem należy parafinę neutralizować sodą lub ługiem.

5) Dla uzyskania parafiny bezbarwnej należy ją traktować po zrafinowaniu siarczanem żelazowym — około 1,5% ziem odbarwiających.

6) Parafina zrafinowana siarczanem żelazowym i traktowana sodą lub ługiem i ziemiami odbarwiającymi, wykazuje zaledwie ślady zapachu.

Celem sprawdzenia doświadczeń laboratoryjnych oraz ustalenia w przybliżeniu wstępnych dat do kalkulacji tego sposobu rafinacji, przeprowadzono szereg prób na skalę półtechniczną, przy użyciu siarczanu żelazo-

wego otrzymanego z Państwowej Fabryki Związków Azotowych w Chorzowie.

Siarczan żelazowy z Chorzowa, zawierający około 97% $Fe_2(SO_4)_3$, został zmielony bardzo dokładnie na miałki proszek.

Rafinację prowadzono w agitatorku-duplikatorze o pojemności 30 *kg*, przy użyciu pary przegrzanej dla utrzymania stałej temperatury na poziomie 130°, oraz przy stosowaniu mieszania powietrzem tak podczas rafinacji siarczanem, jak i przy traktowaniu ziemiami odbarwiającemi.

Ze względu na to, że siarczanu po rafinacji nie dało się z agitatorka bezpośrednio odpuścić, zastosowano filtrację zrafinowanej parafiny na prasce, której płyty powleczone były bawełnianemi płótnami filtracyjnemi. By uniknąć silnego oziębiania parafiny podczas filtracji na prasce, zastosowano specjalne płyty prasowe ogrzewane parą. Odfiltrowaną od siarczanu parafinę traktowano sodą lub ługiem, wreszcie ziemiami odbarwiającemi, Tonsilem i Florydyną, w sposób normalny.

Rezultaty szeregu doświadczeń przeprowadzonych na skalę półtechniczną, ujęte są w tablicy IV.

Jak z powyższej tablicy wynika, w doświadczeniach tych zostało ustalone, że uzyskiwanie normalnej parafiny drogą rafinacji siarczanem żelazowym musi posiadać warunki jak w doświadczeniach 10, 11 i 12-tem, podczas których w stosunkowo dużej mierze zmniejszono ilości użytego siarczanu, zmniejszono straty rafinacyjne i ustalono konieczność użycia do neutralizacji i wybielenia parafiny 0,3% sody, 1% Tonsilu i 1% Florydyny.

Dodatek Florydyny wpływa dodatnio na zapach, a także na usunięcie parafiny z odfiltrowanego proszku odbarwiającego.

Użyty do rafinacji siarczan, po odfiltrowaniu i wydmuchaniu, zawierał jeszcze stosunkowo znaczne ilości okludowanej parafiny, a to jak stwierdza doświadczenie 7. 62,9%, zaś doświadczenie 9 — 63,5%.

Niezawodnie ilość tej parafiny w ruchu na skalę fabryczną obniży się do 45—50%, gdyż zarówno wyprasowanie jak i wydmuchanie jej będzie intensywniejsze.

Pozostałą w odfiltrowanym siarczanie porafinacyjnym parafinę będzie można wydostawać drogą ekstrakcji, jednak bez użycia pary bezpośredniej do wydmuchiwania benzyny, gdyż ta powodowałaby rozpuszczenie siarczanu żelazowego. Straty więc rafinacyjne w siarczanie niewątpliwie obniżą się znacznie przez uzyskanie zpowrotem parafiny zaokludowanej.

Dla przeprowadzenia rafinacji w ruchu na skalę fabryczną zakupiono partję 500 *kg* siarczanu w P. F. Z. A. w Chorzowie, nie był on jednak tak czysty jak ten, który stosowano w doświadczeniach laboratoryjnych, a ponadto był niemielony, w kawałkach wielkości orzecha. Rozdrobnienie oraz przemiał i odsianie części niezmielonych siarczanu uskuteczniono na młynie kulowym, który jednak

TABLICA IV.

Nr. doświadczenia	% siarczanu	Czas mieszania w godz	Temperatura w °C	Straty %	% sody	% ługu	% Tonsilu	% Florydyny	Barwa otrzymanej parafiny	% parafiny w siarczanie
1	5	4	100°	nieoznaczono	—	—	—	3	żółta	—
2	5	4	113°	nieoznaczono	0,6	—	1	—	żółtawa	—
3	5	4	100°	nieoznaczono	0,4	—	1	—	żółtawa	—
4	5	1½	130°	7,1	0,6	—	2	—	żółtawa	—
5	5	3	130°	6,0	0,3	—	2	—	żółtawa	—
6	5	3	130°	9,3	0,3	—	1	—	żółtawa	—
7	5	3	130°	7,0	—	0,01	1	—	bielsza	62,9
8	5	3	130°	6,2	0,2	—	1	—	bielsza	—
9	5	3	130°	7,8	0,3	—	1	1	biała	65,5
10	4	3	130°	3,6	—	0,15	1	1	biała	—
11	3	3	130°	2,7	0,3	—	1	1	biała	—
12	3	3	130°	4,3	0,3	—	1	1	biała	—
13	2	3	130°	1,0	0,3	—	1	1	ciemniejsza jak poprzednia	—

TABLICA V.

Materjały i robocizna	Koszt rafinacji H_2SO_4			Koszt rafinacji siarczanem żelazowym		
	Zużycie %	Cena jednostkowa Zł.	Koszt rafinac. na 100 *kg* parafiny Zł.	Zużycie %	Cena jednostkowa Zł.	Koszty na 100 *kg* parafiny Zł.
H_2SO_4	4,5	0,14	0,63	—	—	—
Siarczan żelazowy	—	—	—	3	—	—
Soda	0,3	0,30	0,09	0,3	0,30	0,09
Tonsil	2,3	0,43	0,99	1,0	0,43	0,43
Florydyna	—	—	—	1,0	0,25	0,25
Płótna filtracyjne	$\frac{5\ cm^2}{100\ kg}$	—	0,03	$\frac{10\ cm^2}{100\ kg}$	—	0,06
Straty na parafinie po rafinacji w H_2SO_4	3,0	0,50	1,50	—	—	—
Straty na parafinie w proszku odbarwiającym	1,26	0,50	0,63	0,8	0,50	0,40
Straty na parafinie po rafinacji w siarczanie żelazowym	—	—	—	3,5	0,50	1,75
Para	100	0,005	0,50	150	0,005	0,75
Robocizna	—	—	0,10	—	—	0,15
Razem			4,47			3,88

nie daje tak miałkiego proszku, jaki do tego celu winien być stosowany.

Do rafinacji użyto parafiny surowej normalnej, o punkcie topliwości 50 — 52°, w ilości 10800 *kg*. Parafinę zagrzano parą wężową w agitatorze proszkowym do 138° i w temperaturze 135 — 138° utrzymywano ją w ciągu całego czasu trwania reakcji z siarczanem. Do rafinacji użyto 2,8% siarczanu żelazowego i mieszano powietrzem. O zachodzącej reakcji świadczyły wydobywające się białe gazy, zawierające SO_2. Po upływie 3 *godz* przefiltrowano parafinę na prasie, przez płótna asbestowe. Odfiltrowana parafina posiadała kolor zielonkawy. Proszek zaś użytego siarczanu miał kolor czarny i był mało lepki. Okludowaną w nim parafinę łatwo wydmuchano powietrzem.

Odfiltrowaną od siarczanu parafinę zadano następnie 2,3% Tonsilu i 0,28% sody. Uzyskana w ten sposób parafina miała odcień zielonkawo-żółty, co wskazywało na niedostateczny stopień rafinacji, wobec czego ponownie przeprowadzono proces rafinacyjny przez dodatek 0,9% siarczanu, 1,38 Tonsilu i 0,19% sody.

W ostatecznym wyniku, przy użyciu do rafinacji łącznie: 3,7% siarczanu żelazowego, 3,7% Tonsilu i 0,47% sody uzyskano parafinę białą, o zapachu i wyglądzie normalnym.

Nieco gorszy wynik tej rafinacji pod względem zużycia chemikaljów należy przypisać słabszemu działaniu siarczanu żelazowego, który był niedostatecznie czysty i niezbyt miałko zmielony.

Zarówno z doświadczeń półtechnicznych jak i rafinacji na skalę fabryczną uzyskano daty potrzebne do przeprowadzenia kalkulacji kosztów rafinacji siarczanem żelazowym, w porównaniu z kosztami rafinacji kwasem siarkowym. Daty te, jako przeciętne, podaje Tablica V.

Jeżeli więc całkowite koszty rafinacyjne przy użyciu kwasu siarkowego wynoszą na 100 *kg* parafiny zł. 4,47, to takież koszty przy rafinacji siarczanem żelazowym, jednak bez kosztów samego siarczanu, wynoszą zł. 3,88. Gdyby więc rafinacja siarczanem nie miała być droższa od rafinacji kwasem siarkowym, siarczan żelazowy musiałby kosztować nie więcej jak 59 groszy na 100 *kg* parafiny. Ponieważ zużycie ustalone zostało okrągło na 3%, zatem cena siarczanu winnaby wynosić około 20 groszy za 1 *kg*. Przypuszczać należy, że koszt tego środka przy produkcji fabrycznej nie powinien osiągnąć nawet tej ceny.

Rzecz naturalna, że przy stosowaniu w ruchu fabrycznym tego sposobu rafinacji, niewątpliwie będą miały miejsce dalsze ulepszenia i postępy, co w rezultacie winno poprawić i sam proces rafinacji i zekonomizować koszty.

Rafinacja ruchowa, choć przeprowadzona w warunkach niezbyt korzystnych, świadczy o tem że:

1) kwas siarkowy przy rafinacji parafiny może być w zupełności zastąpiony siarczanem żelazowym,

2) stosowane do rafinacji ilości siarczanu nie powinny przekraczać 5%, przy jednoczesnem użyciu do wybielenia parafiny nie więcej jak 2% ziem odbarwiających,

3) rafinacja siarczanem żelazowym daje w sposób prosty parafinę bezwonną,

4) koszty rafinacji powinny być niższe niż przy rafinacji kwasem siarkowym, gdyż niewątpliwie koszt samego siarczanu nie będzie przekraczał 20 groszy za 1 *kg*, a wreszcie

5) okludowana przez siarczan parafina znacznie łatwiej da się odzyskać, niż z odpadkowego kwasu siarkowego,

6) stosowanie siarczanu żelazowego jako środka do rafinacji jest daleko prostsze w manipulacjach ruchowych, jak operowanie kwasem siarkowym.

Wprowadzenie tej metody rafinacyjnej w „Polminie" napotyka obecnie na przeszkody, ze względu na trudności uzyskania odpowiednio taniego siarczanu żelazowego. Fabryki chemiczne nie okazują narazie większego zainteresowania dla tego rodzaju produkcji, pomijając fakt, że w wstępnych swych kalkulacjach stawiały ceny za siarczan zbyt wygórowane. Nie sądzimy jednak, by możność stworzenia nowego działu produkcji chemicznej i to w ilościach bardzo poważnych, nie znalazła odpowiedniego oddźwięku.

Gdyby metoda opisana przyjęła się, to powszechne zużycie siarczanu żelazowego do samej tylko rafinacji parafiny — wynosiłoby 100 — 120 wagonów rocznie.

Streszczenie.

Na podstawie licznych doświadczeń przeprowadzonych na skalę laboratoryjną, półtechniczną i techniczną stwierdzono, że w procesie rafinacji parafiny siarczan żelazowy może z powodzeniem zastąpić kwas siarkowy, powszechnie dotąd stosowany.

Wynikające stąd korzyści polegają między innemi na tem, że uzyskuje się parafinę bezwonną.

Wprowadzeniu tej metody stoi narazie na przeszkodzie zbyt wysoka cena siarczanu żelazowego.

Rafinowanie siarczanem żelazowym przy obecnym stanie rzeczy byłoby korzystne, gdyby cena 1 *kg* siarczanu nie przekraczała 20 groszy.

SUMMARY.

The results of numerous experiments carried out in the laboratory and under factory conditions show that the use of $Fe_2(SO_4)_3$ for paraffin refining can successfully replace sulphuric acid now generally used for this purpose.

One of the outstanding advantages of the above mentioned refining process is that odourless paraffin is obtained.

The application of this method to refinery practice is not at present possible, owing to the high price of $Fe_2(SO_4)_3$; the method would be economically possible were the price of $Fe_2(SO_4)_3$ not to exceed Zł. 0,20 per *kg*.

O produkcji olejów cylindrowych w rafinerji „Polmin"

Sur la production d'huiles pour cylindres dans la raffinerie „Polmin"

Z. Z. BILUCHOWSKI i WŁ. FILEPOWICZ

„Polmin" Państwowa Fabryka Olejów Mineralnych w Drohobyczu

Nadeszło 12 lipca 1934

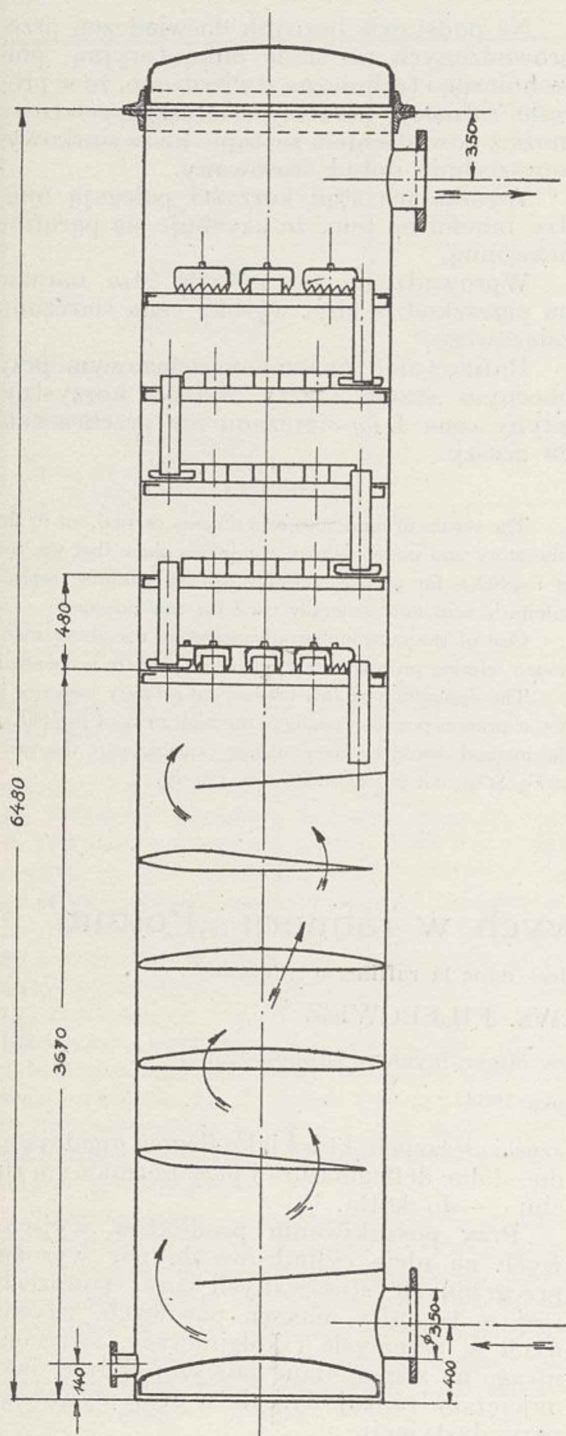
W Nr. 23 „Przemysłu Naftowego" w krótkim opisie p. t. „Działalność techniczna rafinerji „Polmin" w trzyletnim okresie po komercjalizacji" poruszono sprawę dystylacji ciężkich pozostałości ropnych na kotłach o t. zw. wysokiej próżni, z zastosowaniem specjalnych deflegmatorów i rozważano korzyści, jakie uzyskują dystylaty z powodu tego dodatkowego urządzenia.

Deflegmatory (rycina 1) składające się z szeregu tac z kapami na otworach, oraz śrubowo ułożonych przegród, zabudowane są obok dwóch domów dystylacyjnych każdego kotła. Pary dystylatów opłókują się w cieczy zebranej na tacach, oczyszczając się w ten sposób od porwanych cząsteczek produktu dystylowanego, przy jednoczesnem skraplaniu się części cięższych, które jako flegma opadają na dno dolne deflegmatora i przy normalnym ruchu — do kotła.

Przy poszukiwaniu produktów wyjściowych na oleje cylindrowe do par wysokoprzegrzanych, stosowanych coraz powszechniej w technice maszyn parowych, używanych w przemyśle i kolejnictwie, zwrócono uwagę na wspomnianą powyżej flegmę, jako najcięższy rodzaj dystylatu otrzymywanego przy dystylacji.

W pierwszym rzędzie zainteresowanie wzbudziła flegma, otrzymywana przy dystylacji gudronu z ropy borysławskiej, spodziewano się bowiem uzyskania, po odfiltrowaniu parafiny, odcieku, jako jednego z najlepszych materjałów do produkcji ciężkich olejów o wy-

sokich zapalnościach. Flegma ta jednak, wskutek zawartości niekrystalicznych parafin w ilości około 25 — 30% sprawia wiele trudności przy filtrowaniu. Wprawdzie problem odfiltrowania flegmy parafinowej zo-



Rycina 1

stał u nas skutecznie rozwiązany przy zastosowaniu filtracji przez proszek amerykański ,,Hyflosupercell" lub zapomocą centryfugowania, jednak wydaje się nam, że ostatecznie najlepszy będzie sposób usuwania parafiny z flegmy zapomocą metanu pod wysokiem ciśnieniem, który to sposób, między innemi, podaje metoda opracowywana przez Prof. Pilata i Inż. Godlewicza, zdążająca do selekcji poszczególnych gatunków olejów na drodze zimnej.

Konieczność szybkiego uzyskania rezultatów praktycznych, spowodowana coraz większem zapotrzebowaniem krajowych olejów cylindrowych do wysoko-przegrzanych par, — z jednej strony, zaś słuszne, ze względów gospodarczych utrudnienia przy imporcie produktów amerykańskich, o podobnych własnościach — z drugiej strony, przesunęły punkt zainteresowania na doświadczenia z flegmą, otrzymywaną przy dystylacji pozostałości z rop bezparafinowych. Oleje otrzymywane z tej flegmy w ,,Polminie", w ilościach bardzo poważnych, posiadają doskonałe własności i wyjątkowo wysoki punkt zapalności.

Flegma bezparafinowa uzyskiwana na dystylacji próżniowej z opisanemi wyżej deflegmatorami posiada różne własności, zależnie od tego, z którego kotła jest odbierana. Dystylację na baterji 6-ciu kotłów można tak prowadzić, że np. flegma z deflegmatorów 4-go kotła (I) jest gotowym olejem cylindrowym do pary nasyconej, flegma z deflegmatorów 5-go kotła (II) olejem cylindrowym do pary słabo przegrzanej, a wreszcie deflegmatory 6-go kotła produkują flegmę (III) będącą surowcem do uzyskiwania oleju cylindrowego do pary wysoko-przegrzanej.

Przeciętne własności poszczególnych flegm podane są w poniższej tablicy I:

TABLICA I.

Flegma	Własności			
	$v/100°$	zapalność	stygność	L. gudronowa
I	3,90	273°	— 13°	24
II	4,54	285°	— 8,0	28
III	6,43	303°	+ 5°	52

Warunki przeróbki flegmy najcięższej (III) ustalono w szeregu przeprowadzonych doświadczeń laboratoryjnych.

Flegmę z kotła 6-go rozcieńczono dystylatem naftowym o ciężarze właściwym 0,825 w stosunku 30% rozpuszczalnika na 70% flegmy. Otrzymaną mieszankę rafinowano kwasem siarkowym stężonym w dwóch porcjach 3% i 4% licząc na flegmę. Straty rafinacyjne wynosiły średnio 37,4% w stosunku do mieszanki.

Własności produktów w poszczególnych stadjach podaje tablica II.

Rafinowaną mieszankę poddano następnie koncentracji na kociołku z zastosowaniem

TABLICA II.

Produkty	Własności				
	ciężar właściwy	wiskoza przy 100°	wiskoza przy 50°	zapalność	stygność
Flegma . .	0,966	6,27	—	306°	— 3°
Mieszanka surowa . .	0,921	—	5,64	68°	— 15°
Mieszanka rafinowana .	0,902	—	4,12	87°	+ 8°

próżni (550 *mm Hg*), przyczem jako dystylaty odbierano: rozpuszczalnik — naftę, dystylat olejowy i flegmę. Własności dystylatów i pozostałego w kotle oleju cylindrowego podano poniżej w tablicy III.

TABLICA III.

Produkty wyjściowe	Własności					Produkty gotowe	Wydatki liczone w stosunku na flegmę wyjściową
	c. wł.	wiskoza przy 100°	zapalność	stygność	L. gudronowa		
Dystylat	0,940	3,65	252°	+ 13°	12	olej cylindr. do pary nasyc.	13,2%
Flegm.	0,942	4,18	286°	+2,5°	18	olej cylindr. do pary przegrzan.	24,5%
Olej cylindrowy	0,949	6,37	333°	+ 14°	34	olej cylindr. do pary wysokoprzegrz.	6,4%

Powyższe wyniki laboratoryjne udowodniły dostatecznie, że flegma otrzymywana przy dystylacji pozostałości z rop bezparafinowych jest doskonałym materjałem wyjściowym dla produkcji olejów cylindrowych o wysokich zapalnościach, przy dobrych innych własnościach.

Przeróbka flegmy bezparafinowej w ruchu nie napotkała na żadne trudności i potwierdziła w całej rozciągłości wyniki laboratoryjne.

Jeżeli się zważy, że uzyskiwano flegmy, w stosunku do przerabianych pozostałości ropnych, w ilości około 9%, zaś w stosunku do przerabianej ropy około 4%, to można stwierdzić, iż ilość tego produktu wyjściowego dla wysoko-wartościowych olejów cylindrowych jest bardzo poważna i daje podstawę do stosunkowo dużej produkcji.

Przeciętne własności flegmy otrzymywanej w ruchu są następujące:

ciężar gatunkowy	0,955 — 0,966
zapalność	270° — 306°
stygność	—4° — +10°
v/100°	4,5 — 6,5

Najczęściej dla uzyskania najlepszych wydatków gotowych olejów cylindrowych, przerabia się flegmę cięższą o wiskozie przy 100° około 6 do 6,5 i zapalności powyżej 300°.

Ustalono—dla rozcieńczenia flegmy przed rafinacją — stosunek rozpuszczalnika, którym jest dystylat naftowy o ciężarze gatunkowym około 0,817 — na około 23 — 25%.

Obecnie „Polmin" produkuje dwa rodzaje olejów cylindrowych do par wysoko-przegrzanych, pod nazwą:

POLMIN CYLINDER 94 o zapalności 310 do 320°
POLMIN CYLINDER Z 29 „ 320 „ 330°

Produkcja tych olejów cylindrowych przebiegała pierwotnie w ten sposób, iż rozcieńczoną dystylatem naftowym flegmę rafinowano kwasem siarkowym rozcieńczonym 85%-owym a następnie proszkowano przy użyciu ziemi odbarwiającej „Floridin". Zużycie chemikaljów było przytem następujące (tablica IV):

TABLICA IV.

Chemikalja i straty rafinacyjne	Zużycie średnie	
	na flegmę	na mieszankę
Kwas siarkowy 85% . .	8,00%	6,50%
Ziemia odbarwiająca . .	6,35%	5,07%
Soda amonjakalna . . .	0,63%	0,507%
Straty rafinacyjne . . .	25,78%	20,61%

Zrafinowaną mieszankę koncentrowano następnie na kotle dystylacyjnym po odpędzeniu rozpuszczalnika na większym kotle z rurami płomiennemi; podkoncentrowany materjał spuszczano na kocioł właściwy, w którym podciągano go aż do uzyskania podanych własności gotowego oleju cylindrowego. Ze względu na brak urządzenia do odbierania flegmy, inaczej jak przy próbach laboratoryjnych, odbierano cały dystylat, po odpędzeniu nafty, osobno i ten poddawano koncentracji na olej cylindrowy do pary nasyconej. Próżni nie stosowano (tablica V).

Dla poprawienia niektórych własności fizykalnych (zapalność, liczba gudronowa), a następnie dla ujednostajnienia rafinacji tego samego surowca dla dwóch gatunków olejów cylindrowych (Cylinder 94 i Cylinder Z. 29) wybrano inną metodę rafinacyjną, którą zastosowano już przy produkcji następnych partyj olejów cylindrowych; a mianowicie partję następną oleju wyprodukowano w ten sposób, że flegmę rozcieńczoną 23,5% wagowemi dystylatu naftowego, rafinowano zwykłym

TABLICA V.

Produkty w poszczególnych stadjach	Własności średnie									
	ciężar właściwy	wiskoza przy 100°	wiskoza przy 50°	zapalność	stygność	L. Conradsona	L. gudronowa	L. kwasowa	Popiół	Zaw. asfalt. tw.
Flegma rozcieńczona dystyl.	0,920 do 0,930	—	5,6 do 9,0	70° do 80°	— 2° do — 18°	—	—	—	—	—
Mieszanka rafinowana	0,904 do 0,920	—	4,1 — 7,3	72° do 84°	+ 1° do + 8°	—	—	—	—	—
Olej cylindrowy gotowy	0,948 do 0,950	5,51 do 5,70	—	309° do 311°	+ 9° do + 14°	3,82 do 4,30	40 do 46	0 do 0,06	0,06	0 do 0,09

kwasem siarkowym 66° Bé w dwóch porcjach i po załugowaniu i wymyciu mieszankę rafinowaną podkoncentrowywano, analogicznie jak wyżej. Zużycie chemikaljów w tym wypadku było następujące (tablica VI):

TABLICA VI.

Chemikalja i straty rafinacyjne	Zużycie średnie na flegmę	Zużycie średnie na mieszankę
Kwas siarkowy stężony .	9,14 %	6,95 %
Ług sodowy (stały) . .	0,227%	0,172%
Straty rafinacyjne . . .	36,07 %	27,54 %

Produkowane oleje cylindrowe posiadają następujące własności średnie podane w tablicy VII.

Wydajność przy produkcji wyżej podanych olejów cylindrowych kształtuje się następująco:

dla oleju POLMIN CYLINDER 94.		dla oleju POLMIN CYLINDER Z. 29.
22,40%	licząc na flegmę wyjściową . . .	19,70%
35,00%	licząc na flegmę rafinowaną (bez rozpuszczalnika .	30,90%
0,90%	licząc na ropę .	0,79%

Powyższy bilans wydatków należy uzupełnić wydatkiem oleju cylindrowego do pary nasyconej, otrzymanego przez koncentrację wtórną uzyskanego dystylatu przy pierwszej koncentracji rafinowanej flegmy. Jak już wyżej wspomniano, dla braku odpowiednich urządzeń dystylacyjnych w ruchu, umożliwiających odebranie w czasie koncentrowania, jak w wypadku laboratoryjnym, równocześnie oleju dystylatu i flegmy, odbierano obydwie te frakcje razem i następnie koncentrowano wtórnie.

Ilość tego materjału wynosi w odniesieniu na:

1) wyjściową flegmę surową . . . 30,30%
2) ,, ,, rafinowaną . . 47,45%
3) ,, mieszankę rafinowaną 37,20%

Zaś gotowy koncentrat — olej cylindrowy do pary nasyconej wyniósł w przeliczeniu na:

wzięty do podciągnięcia dystylat . 37,00%
flegmę rafinowaną 17,55%
flegmę surową 11,20%

Należy przytem zauważyć, że z dystylatu otrzymanego przy produkcji właściwego oleju cylindrowego uzyskuje się obok koncentratu, oleju cylindrowego do pary nasyconej, także lekki dystylat z lekkimi frakcjami oleju gazowego.

TABLICA VII.

Olej cylindrowy (nazwa)	Własności średnie						
	C. wł.	$v/100°$	zapaln.	stygn.	l. gudron	popiół	Zawartość asfalt.
POLMIN CYLINDER 94	0,940 do 0,944	5,34 do 5,36	317° do 320°	+ 12° do + 13°	20 do 24	0,03	0 do 0,025
POLMIN CYLINDER Z. 29	0,940 do 0,948	6,10 do 6,14	325° do 330°	+ 10° do + 16°	24 do 32	0,03	0 do 0,05

Ogólna łączna wydajność olejów cylindrowych w stosunku do flegmy wynosi:

przy produkcji oleju POLMIN CYLINDER 94.		przy produkcji oleju POLMIN CYLINDER Z. 29
22,40%	Polmin Cylinder 94 . . .	
	Polmin Cylinder Z. 29 . .	19,70%
11,20%	olejów cylindrowych do pary nasyconej . .	14,00%
36,07%	straty rafinacyjne	36,07%
30,33%	straty dystylacyjne + olej gazowy	30,33%

Opisana powyżej produkcja olejów cylindrowych do pary wysoko-przegrzanej, chociaż stosunkowo nieskomplikowana, to jednak przez konieczność kilkakrotnych operacyj dystylacyjnych oraz rafinacji kwasem siarkowym, pociąga za sobą znaczne straty w cennym materjale wyjściowym.

Przeróbka więc taka musi być uważana za dość kosztowną.

To też w tem miejscu nieodzownem się staje podkreślenie ważności prac prowadzonych przez Prof. Pilata i Inż. Godlewicza w laboratorjum „Polminu", a podjętych z inicjatywy Pana Prezydenta R. P. Ignacego Mościckiego, nad metodą produkcji olejów na drodze zimnej. Metoda ta niewątpliwie rozwiąże ostatecznie problem uzyskiwania z surowców krajowych doskonałych gatunków olejów smarowych i cylindrowych, o najlepszych własnościach i przyswoi technice rafineryjnej równie precyzyjny jak i ekonomiczny sposób uzyskiwania pożądanych produktów.

Streszczenie.

Przez zabudowanie wysokich deflegmatorów na dystylacji wysokopróżniowej otrzymano jako flegmę przy przeróbce pozostałości zarówno parafinowych jak i bezparafinowych doskonały materjał do fabrykacji olejów cylindrowych.

Podano wyniki i sposoby przeróbki flegm tak w laboratorjum jak i w ruchu, prowadzące do otrzymania olejów cylindrowych do pary nasyconej, przegrzanej i wysoko-przegrzanej.

ZUSAMMENFASSUNG.

Durch Anbau hoher Dephlegmatoren auf den Kesseln der Hochvacuumdestillation wurde bei der Verarbeitung paraffinhaltiger sowie paraffinloser Rohölrückstände ein sogenanntes Oelphlegma, erhalten, das als ein ausgezeichnetes Ausgangsmaterial für die Produktion von Zylinderölen angesehen werden muss.

Es werden die Resultate der im Laborotorium und im Betriebe bereits durchgeführten Versuche angegeben, sowie Verarbeitungsmethoden, welche die Gewinnung von Sattdampf, Heissdamf- und Hochheissdampfzylinderölen aus Oelphlegmen bezwecken.

Metoda miareczkowego oznaczania siarczanu glinu i kwasu siarkowego obok siebie

Méthode de titrage simultané du sulfate d'aluminium et de l'acide sulphurique

G. BIRSTEIN i J. KRONMAN

Laboratorjum D-ra Inż. G. Birsteina

Nadesłano 5 czerwca 1934

Dla racjonalnego prowadzenia procesu fabrykacji siarczanu glinu przez rozkład kaolinu kwasem siarkowym bardzo ważne jest — szczególnie w końcowych stadjach, jak również przy badaniu produktu ostatecznego — szybkie i dokładne oznaczanie składu chemicznego fazy ciekłej, mianowicie ilościowe oznaczanie siarczanu glinu i wolnego kwasu siarkowego obok siebie.

Stosowane dotychczas metody[1]) zagadnienia tego nie rozwiązują w wystarczający sposób. Najpewniejsze metody wagowe wymagają zbyt długiego czasu, metody miareczkowe nie dają dość dokładnych wyników. Najlepsza według Lunge-Berl'a metoda, polegająca na wytrąceniu glinu w postaci ałunu amonowego i następnem zmiareczkowaniu kwasu, posiada szereg wad, jeśli chodzi o techniczne zastosowanie: wymaga użycia alkoholu w ilości około 100 cm^3 na próbkę, sączenia, przemywania i parowania, zajmuje więc dużo czasu. Metoda ta pozwala przytem jedynie na oznaczenie zawartości wolnego kwasu, pozostawiając na uboczu kwestję oznaczenia glinu. Tę samą niedogodność wykazuje metoda usunięcia glinu z roztworu przez wytrącenie w postaci fluorku glinowo-

---

[1]) Por. Lunge-Berl, Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden, wyd. VII (1922) tom 2, str. 582 i nast. oraz A. D. Mitchell i A. M. Ward, Modern Methods in Quantitative Chemical Analysis, London — New-York — Toronto, 1932.

sodowego, stosowana przez Craiga[2]), Fischla[3]) i in., a zmodyfikowana ostatnio przez Erdheima[4]).

Postawiliśmy sobie za zadanie opracowanie metody miareczkowej, która pozwoliłaby w tej samej próbce oznaczyć z wystarczającą technicznie dokładnością wolny kwas siarkowy i siarczan glinu obok siebie.

Podstawę metody niniejszej stanowi zmiareczkowanie wolnego kwasu w obecności takiego indykatora, zmiana barwy którego następowałaby po zobojętnieniu kwasu wolnego, t. j. przy takiej koncentracji jonów wodorowych, jaka powstaje skutkiem hydrolizy siarczanu glinu. Dalsze miareczkowanie, aż do zupełnego zobojętnienia roztworu, umożliwiłoby następne oznaczenie siarczanu glinu. Metody tego rodzaju były stosowane — próbowano miareczkować wolny kwas z oranżem metylowym, a związany z fenolftaleiną jako wskaźnikiem — dawały jednak tylko wyniki przybliżone. Jest to zrozumiałe, jeśli wziąć pod uwagę, że stężenie jonów wodorowych, przy którem oranż metylowy zaczyna zmieniać barwę ($p_H = 3{,}1$) jest niższe, niż stężenie jonów wodorowych, powstających — przynajmniej w większych koncentracjach — przez hydrolizę siarczanu glinu.

Oznaczanie wolnego kwasu.

Stężenie jonów wodorowych, powstających przez hydrolizę siarczanu glinu, jest zmienne, zależy bowiem w silnym stopniu od stężenia tej soli w roztworze. Zależności tej nie umiemy dotąd ująć teoretycznie, ze względu na skomplikowane stosunki zachodzące — chodzi o elektrolit dwu-trójwartościowy. Wiadomo tylko, że w miarę rozcieńczania roztworu stężenie jonów wodorowych spada, bo choć stopień hydrolizy zwiększa się z rozcieńczeniem, wzrost ten zachodzi powolniej, niż jednoczesne zwiększenie objętości.

Nieliczne dane doświadczalne, dotyczące stopnia hydrolizy siarczanu glinu[5]) pozwoliły nam zorjentować się, jaki indykator nadawałby się tu do zastosowania. Odpowiedni okazał się błękit tymolowy, zmieniający w kwaśnym obszarze zabarwienie z czerwonego na żółte w granicach p_H od 1,2 do 2,8. W tych właśnie granicach zawarte są stężenia jonów wodorowych, powstających przez hydrolizę siarczanu glinu przy różnych stężeniach.

Sporządziliśmy, przez rozpuszczenie wiadomej ilości wodorotlenku glinu o znanej zawartości glinki w oznaczonej ilości kwasu siarkowego o znanem mianie i dokładne zobojętnienie wodą barytową nadmiaru kwasu, szereg ściśle obojętnych stechjometrycznie[6]) roztworów siarczanu glinu; przez zadanie tychże indykatorem otrzymaliśmy skalę barw, do których miareczkować należy roztwory siarczanu glinu o różnych stężeniach dla zobojętnienia zawartego w nich wolnego kwasu, bez zobojętnienia kwasu odhydrolizowanego.

Wodę barytową stosujemy do zobojętnienia wolnego kwasu (zarówno przy sporządzaniu wzorców, jak i przy miareczkowaniu analizowanych roztworów) z tego względu, że przy użyciu ługu sodowego np., powstawałyby w roztworze zmienne — zależnie od pierwotnego stężenia kwasu siarkowego — ilości siarczanu sodu, które mogłyby wywołać komplikacje. Siarczan sodu cofa w myśl prawa działania mas hydrolizę siarczanu glinu, z drugiej zaś strony wywiera wpływ na zabarwienie wskaźnika („działanie soli obojętnych"). W rozpatrywanym wypadku wpływy te działają w przeciwnych kierunkach (siarczan sodu zmienia barwę błękitu tymolowego na bardziej czerwoną), przyczem przeważa jeden lub drugi, zależnie od warunków. Przy użyciu wody barytowej powstający siarczan baru wypada z roztworu i komplikacje te nie zachodzą.

Praktyczne wykonanie analizy utrudnia okoliczność, że w omawianym zakresie stężeń jonów wodorowych zmiany barwy indykatora następują stosunkowo powoli: znacznym zmianom stężenia jonów wodorowych odpowiadają niewielkie zmiany barwy. Z tego względu nie można przy miareczkowaniu polegać na pamięci wzrokowej, należy miareczkować aż do zrównania barwy roztworu analizowanego z barwą odpowiedniego roztworu porównawczego. Jako wzorce barwy nie mogą służyć obojętne stechjometrycznie roztwory siarczanu glinu z błękitem tymolowym, z powodu niedostatecznej trwałości tychże[7]). Dlatego dobraliśmy odpowiednie barwy przez zastosowanie mieszanin 0,5 normalnych roztworów chlorku kobaltu i chlorku żelazowego w jednoprocentowym kwasie solnym[7]).

Aby porównanie barw było możliwe, należy do roztworów porównawczych dodawać siarczanu baru, ponieważ roztwory analizowane zawierają go. Stopień zmętnienia roztworów wzorcowych i porównywanych z niemi roztworów analizowanych powinien być możliwie zbliżony, co wystarcza ocenić na oko. Grubości warstw roztworów porównywanych ze sobą powinny być również mniej więcej

---

[2]) Craig, Chem. Zentr. I, 1443, (1911).
[3]) Fischl, ibid. I, 958, (1913).
[4]) Erdheim, Przemysł Chem. 17, 38, (1933).
[5]) Por. tablice Landolt — Bernstein — Roth wyd. V, 1923, str. 1166.

[6]) Roztworem obojętnym stechjometrycznie nazywamy roztwór, zawierający równoważne ilości glinki i kwasu siarkowego. Roztwory takie wykazują oczywiście reakcję kwaśną, na skutek hydrolizy.

[7]) I. M. Kolthoff, Saüre-Basen-Indikatoren, Berlin 1932, str. 305 i następne.

jednakowe. Warunki te najwygodniej jest osiągnąć w następujący sposób: sporządzamy zapasowe roztwory porównawcze z dodatkiem sporej ilości zawiesiny siarczanu baru. Przystępując do pomiaru, nalewamy do zlewek (z nad osadzonego na dnie $BaSO_4$) odpowiednie ilości klarownych roztworów poszczególnych wzorców, a podczas miareczkowania już dolewamy do nich małemi porcjami zmąconego przez zamieszanie roztworu zapasowego, aż do osiągnięcia odpowiedniego zmętnienia. Po skończonem miareczkowaniu roztwory wzorcowe zlewamy z powrotem do zapasu.

Roztworom obojętnym stechjometrycznie o różnych stężeniach, zawierającym 1,5% na objętość wskaźnika (0,1% roztwór błękitu tymolowego w 95% alkoholu), odpowiadają pod względem barwy następujące roztwory porównawcze[8]).

Przy miareczkowaniu na gorąco następuje zobojętnienie i tego kwasu, jednak wyniki są z kolei przy użyciu wodorotlenku baru do miareczkowania za wysokie. Dobre wyniki otrzymaliśmy, stosując do zobojętnienia kwasu związanego ług sodowy i kończąc miareczkowanie na gorąco.

Zbyt wysokie wyniki, otrzymywane przy użyciu wody barytowej, dadzą się przypuszczalnie wytłómaczyć tem, że glinian baru jest nierozpuszczalny w wodzie, skutkiem czego część wodorotlenku baru zostaje usunięta z roztworu w postaci glinianu.

Zobojętnienie kwasu związanego następuje w chwili, gdy roztwór posiada barwę brudną, niebieskawo-zieloną (nie żółtawo-zieloną), nie bladnącą przy dalszem gotowaniu. Ilość indykatora ma tutaj również pewne znaczenie, choć mniejsze, niż przy zobojętnianiu wolnego kwasu. Wskazana jest w każdym razie pod koniec miareczkowania dodawanie indykatora do zawartości 1,5% w stosunku do ogólnej objętości roztworu.

TABLICA I

Nr. roztworu porównawczego	Stężenie siarczanu glinu		Skład objętościowy roztworów wzorcowych		
	w *g*-równow./*l*	w *g* $Al_2(SO_4)_3/l$	0,5 *n*. $CoCl_2$	0,5 *n*. $FeCl_3$	H_2O *)
1	2,0	114,0	40 %	3,5%	56,5%
2	1,0	57,0	29 %	11 %	60 %
3	0,5	28,5	25 %	20,5%	54,5%
4	0,25	14,25	23 %	25,5%	51,5%
5	0,125	7,125	22,5%	38 %	39,5%

*) Część wody należy zastąpić równą objętością obojętnej wodnej zawiesiny siarczanu baru.

Oznaczenie siarczanu glinu.

Dalsze dodawania zasady do roztworu po stechjometrycznem zobojętnieniu prowadzi do zobojętnienia kwasu odhydrolizowanego; jednocześnie jednak zachodzi dalsza hydroliza siarczanu glinu z wytrącaniem wodorotlenku glinu, aż do zupełnego zobojętnienia całej ilości kwasu związanego. Nadmiar zasady indykowany jest przez wskaźnik o punkcie przejścia, leżącym w dziedzinie alkalicznej. Błękit tymolowy posiada w tej dziedzinie (p_H 8,0—9,6) drugi punkt przejścia, od żółtego do niebieskiego, co czyni zbędnem użycie drugiego indykatora.

W ten sposób możemy wyznaczyć zawartość związanego kwasu, czyli ilość siarczanu glinu. Jednak i tu zachodzą komplikacje. Przy hydrolizie siarczanu glinu wytrąca się mianowicie nie czysty wodorotlenek glinu, a siarczany zasadowe[9]), skutkiem czego część kwasu siarkowego związanego nie ulega zobojętnieniu i rezultaty wypadają za niskie.

[8]) Zarówno stężenie, jak i zawartość wskaźnika liczyć należy względem objętości w chwili zobojętnienia wolnego kwasu.

[9]) W myśl innych poglądów chodzi tu o adsorbcję kwasu siarkowego, względnie siarczanu glinu przez wodorotlenek glinu — skutek praktyczny jest ten sam.

Wykonanie praktyczne.

Zatrzymaliśmy się więc na stosowaniu wody barytowej do oznaczania wolnego kwasu i ługu sodowego do oznaczania siarczanu glinu. Miareczkować należy w roztworach stężonych, ponieważ wskaźnik jest w tych warunkach czulszy, jeśli chodzi o zobojętnienie wolnego kwasu. Najkorzystniej przebiega miareczkowanie w wypadku, gdy roztwór po zobojętnieniu wolnego kwasu jest 1 *n* względem siarczanu glinu. Dlatego też stosujemy stężony, prawie nasycony (~ 0,27 *n*) roztwór wody barytowej.

Zabarwienie, do którego należy miareczkować dla zobojętnienia wolnego kwasu, zależy od stężenia roztworu w chwili tego zobojętnienia. Dlatego oznaczenie można ściśle przeprowadzić zasadniczo tylko wtedy, jeśli znamy w przybliżeniu skład roztworu miareczkowanego, co w praktyce często zachodzi. Przy miareczkowaniu roztworu nieznanego należy w jednem miareczkowaniu wyznaczyć przybliżony skład roztworu, zakładając, że

TABLICA II

Nr. roztworu porównawczego	Stężenie $Al_2(SO_4)_3$ przy zobojętnieniu wolnego kwasu	$Al_2(SO_4)_3$		H_2SO_4	
		użyto	znaleziono	użyto	znaleziono
2	~ 1 n	0,6452 g	0,6455 g	0,0041 g	0,0027 g
1	~ 2 n	0,6452 g	0,6434 g	0,0183 g	0,0193 g
2	~ 1 n	0,6452 g	0,6443 g	0,0183 g	0,0189 g
3	~ 0,5 n	0,6452 g	0,6488 g	0,0183 g	0,0195 g
4	~ 0,25 n	0,6452 g	0,6471 g	0,0183 g	0,0193 g
5	~ 0,125 n	0,6452 g	0,6449 g	0,0183 g	0,0195 g
2	~ 1 n	0,7528 g	0,7575 g	0,08764 g	0,0891 g
3	~ 0,5 n	0,7528 g	0,7508 g	0,08764 g	0,0887 g
4	~ 0,25 n	0,7528 g	0,7516 g	0,08764 g	0,0898 g
5	~ 0,125 n	0,7528 g	0,7556 g	0,08764 g	0,0900 g

zobojętnienie wolnego kwasu następuje np. przy zabarwieniu drugiego z podanych w tablicy wzorców i miareczkując następnie ługiem do końca. Po obliczeniu przybliżonego składu roztworu rozcieńczamy następną próbę tak, by w chwili zobojętnienia stężenie było równe jednemu ze stężeń wzorcowych; powtórne miareczkowanie da wtedy wynik dokładny. Najlepiej wyjaśni sposób postępowania i obliczenia podany niżej przykład.

Do analizy użyto 15 cm^3 roztworu siarczanu glinu, zawierającego kwas siarkowy. Dodano 0,23 cm^3 indykatora i miareczkowano wodą barytową 0,2753 n. Po dodaniu ~ 5,5 cm^3 $Ba(OH)_2$ barwa była zbliżona do barwy roztworu porównawczego Nr. 2. Dodano wtedy jeszcze 0,08 cm^3 indykatora i miareczkowano do możliwie dokładnego osiągnięcia zabarwienia tego wzorca, zużywając w sumie 6,2 cm^3 wody barytowej, t. j. ilość, równoważną 1,707 cm^3 1 n roztworu. Dla sprawdzenia, że barwa wzorca została rzeczywiście osiągnięta, dodano nadmiar wody barytowej — w sumie 7,5 cm^3 = 2,065 cm^3 1 n roztworu.

Następnie miareczkowano kwas związany ługiem. Pod koniec miareczkowania, po dodaniu ~ 20 cm^3 ługu, dodano jeszcze 0,3 cm^3 roztworu indykatora i roztwór zagotowano. Miareczkowano dalej na gorąco aż roztwór przyjął niebieskawą barwę, nie blednącą przy dalszem gotowaniu. Zużyto 25,4 cm^3 0,5183 n $NaOH$ = 13,16 cm^3 1 n roztworu.

Kwasu wolnego i związanego było więc w badanej próbce w sumie 2,065 + 13,16 = =15,225 cm^3 1 n roztworu. Gdyby stężenie roztworu siarczanu glinu w chwili zobojętnienia było jedno-normalne, t. j. gdyby rzeczywiście miarodajna była barwa roztworu porównawczego Nr. 2, wolny kwas zużyłby 1,707 cm^3 1 n roztworu zasady, ilość siarczanu glinu wyniosłaby 15,225—1,707=13,518 cm^3 1 n roztworu, a że objętość wynosiła wtedy 21,2 cm^3 (objętość początkowa 15 cm^3 + dodana ilość $Ba(OH)_2$ 6,2 cm^3) stężenie glinu wynosiłoby 13,52 : 21,2=0,638 n. Łatwo stąd obliczyć, że dla osiągnięcia stężenia 0,5 n (najbliższy wzorzec Nr. 3) należy dodać do próbki około 6 cm^3 wody. Po takiem rozcieńczeniu roztwór zmiareczkowano w analogiczny sposób powtórnie, zużywając równoważną 1,817 cm^3 1 n roztworu ilość zasady dla wywołania zabarwienia wzorca Nr. 3 (ilość wolnego kwasu), a ilość równoważną 15,217 cm^3 1 n roztworu dla zupełnego zobojętnienia (13,40 cm^3 1 n $(Al_3(SO_4)_3)$.

Próbka w rzeczywistości zawierała 1,787 cm^3 1 n H_2SO_4 wolnego i 13,436 cm^3 1 n $Al_2(SO_4)_3$.

Metoda powyższa posiada pewne braki. Najważniejszy z nich jest ten, że barwa roztworów porównawczych mieszanin chlorków kobaltu i żelazowego nie odpowiada spektroskopowo barwie błękitu tymolowego; z tego względu identyczność barw wzorca i roztworu miareczkowanego zależy w znacznym stopniu od oświetlenia. Miareczkować należy przy dziennem świetle, ponieważ przy sztucznem występują znaczne różnice barwy. Przy miareczkowaniu wolnego kwasu należy zwracać uwagę na odcień barwy (zmiany barwy pomarańczowej z odcienia czerwonawego na żółtawy), a nie na jej intensywność, która w znacznej mierze zależy od ilości zawieszonego w roztworze siarczanu baru.

Po nabyciu pewnej wprawy, można przy pomocy metody opisanej osiągnąć dobre wyniki, jak tego dowodzi zamieszczona powyżej tablica II. Dokładność wyników oceniamy na ± 0,05 cm^3 1 n roztworu.

Metoda powyższa daje się również zastosować do analizy zasadowego siarczanu glinu. Należy tylko do próbki badanej dodać wiadomą ilość kwasu siarkowego i, po wyznaczeniu składu roztworu w wyżej opisany sposób, obliczyć niedobór kwasu siarkowego w produkcie pierwotnym.

Należy przypuszczać, że po dobraniu od-

powiednich wzorców metoda opisana da równie dobre wyniki w wypadku innych soli glinu.

Streszczenie.

Opracowano metodę miareczkowego oznaczania siarczanu glinu i wolnego kwasu siarkowego obok siebie, z zastosowaniem błękitu tymolowego, jako indykatora. Wolny kwas zostaje oznaczony przez miareczkowanie wodą barytową do jednego z pomarańczowych odcieni zabarwienia indykatora, zależnego od stężenia siarczanu glinu w roztworze, a określonego przez barwę odpowiedniego roztworu porównawczego (mieszaniny chlorków kobaltu i żelazowego). Siarczan glinu zostaje oznaczony przez dalsze miareczkowanie ługiem sodowym na gorąco, do zupełnego zobojętnienia roztworu, indykowanego zmianą barwy błękitu tymolowego z żółtej na niebieską.

ZUSAMMENFASSUNG.

Es wird eine Methode der titrimetrischen Bestimmung von Aluminiumsulfat und freier Schwefelsäure nebeneinander, unter Anwendung von Thymolblau als Indikator, angegeben.

Die Bestimmung der freien Säure erfolgt durch Titrieren mit Barytwasser bis zu einer von der jeweiligen Konzentration des Aluminiumsulfats abhängigen Nuance der orangenen Farbe. Die betreffenden Farbtöne werden durch Vergleichslösungen (Mischungen von Ferrichlorid und Kobaltchlorid) gekennzeichnet. Das Aluminiumsulfat wird durch weitere Titration mit Natronlauge in der Hitze bis zur völligen Neutralisation der Lösung bestimmt; der Endpunkt wird durch die Blaufärbung der Lösung angezeigt.

O żywicach kumaronowych i ich zastosowaniu

Les résines de coumarone et leurs applications

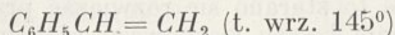
Inż. J. BOJANOWSKI, Inż. Br. GIZIŃSKI i Inż. T. RABEK

Fabryka Chemiczna Związku Koksowni w Wielkich Hajdukach

Nadesłano 1 czerwca 1934

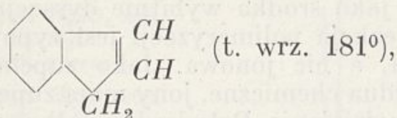
Przy suchej dystylacji węgla kamiennego otrzymuje się oprócz koksu i gazu również smołę (ok. 3%) i benzol techniczny (ok. 1%), z których przez dalszą przeróbkę wytwarza się szereg surowych węglowodorów aromatycznych, jak benzol i jego homologi, naftalen, antracen i t. d. Węglowodory te zawierają mniejszą lub większą ilość domieszek w postaci związków nienasyconych, oraz tak zwanych związków homocyklicznych, heterocyklicznych i t. d.

Frakcje węglowodorów aromatycznych, wrzące w granicach od 155⁰ do ok. 200⁰, a wchodzące w skład solwentnafty II-giej i benzolu ciężkiego, zawierają pewną ilość związków nienasyconych, jak styrol

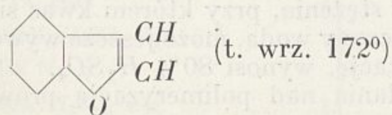


$C_6H_5CH = CH_2$ (t. wrz. 145⁰)

i homologi, związków homocyklicznych, jak inden



związków heterocyklicznych (tlenowych), jak kumaron



i jeszcze dalszych innych związków.

O ile związki te w benzolach technicznych są niepożądane, gdyż posiadają dużą skłonność do polimeryzacji i powodują stopniowe ciemnienie produktu handlowego, o tyle, wydzielone z oleju właśnie zapomocą polimeryzacji[1]), odznaczają się nader cennemi własnościami, jako produkty mogące doskonale zastąpić żywice naturalne przy fabrykacji lakierów, pokostów, lepników i t. p. Wyrób tych t. zw. żywic kumaronowych rozwija się też dosyć pomyślnie i jest przedmiotem ogólnego zainteresowania, o czem świadczy obszerna literatura i liczne patenty, dotyczące sposobów wyrabiania omawianych żywic, ich własności i sposobów zastosowania. Ze względu na ograniczony rozmiar niniejszego opracowania, będą w odpowiednich miejscach czynione wzmianki tylko o ważniejszych publikacjach i patentach.

Sposoby otrzymywania żywicy kumaronowej są naogół proste, trudność natomiast sprawia wytwarzanie produktu o własnościach zbliżonych do własności żywic naturalnych.

Węglowodory nienasycone zawarte w wyżej wrzących frakcjach oleju polimeryzują przy pomocy H_2SO_4[2]), $AlCl_3$, $FeCl_3$[3]), $TiCl_4$[4])

---

1) Z. angew. Chem. 22. 391 (1909); Pat. niem. 253437
2) Pat. am. 1468440, 1515315, 1416062, 1541226, 1389741; Pat. ang. 142806, Pat. niem. 294107, 281432, 270993, 352250, 351296.
3) Pat. niem. 394217, 446707, 392090.
4) Pat. franc. 607672.

kwasów kresolosulfonowych[5]) i t. p. Otrzymany roztwór żywicy w oleju przemywa się celem dokładnego usunięcia środka polimeryzującego i następnie oddystylowuje się węglowodory niezmienione: żywica pozostaje w kotle.

Z uwagi na to, że proces chemiczny polimeryzacji związków nienasyconych na żywicę, jak również oddziaływanie poszczególnych czynników na przebieg tego procesu, nie zostały jeszcze do tej pory całkowicie wyjaśnione, brak ściślejszych danych, co wpływa właściwie na otrzymywanie żywicy o tych lub innych własnościach, i wreszcie o tem lub innem zabarwieniu.

Żywica otrzymywana z czystego kumaronu i indenu jest bezbarwna, o wysokiej temperaturze topnienia. W oleju mamy tymczasem szereg nieznanych związków ulegających również polimeryzacji, które zabarwiają przypuszczalnie bezbarwne w zasadzie żywice indenowe i kumaronowe w mniejszym lub większym stopniu, wskutek czego otrzymuje się produkty ciemniejsze. O własnościach i wartości żywicy kumaronowej stanowi jednak w dużej mierze jej kolor, z tego też względu wszystkie usiłowania idą w tym kierunku, ażeby przy pomocy najtańszych środków wytwarzać jak najbardziej jasny produkt o wymaganej temperaturze zmięknienia[6])

Przy naszych badaniach chodziło nam przedewszystkiem o otrzymanie żywicy kumaronowej jak najlepszego gatunku. W tym celu zwracaliśmy uwagę na: 1) najodpowiedniejsze przygotowanie oleju (właściwa frakcja, uprzednie gruntowne przemywanie),2) dokładne przestudjowanie środków polimeryzacyjnych, 3) właściwy sposób przeprowadzenia polimeryzacji (czas trwania i temperatura reakcji).

Żywicę kumaronową wyrabia się: 1) z solwentnafty II-iej, lub 2) z benzolu ciężkiego.

Z solwentnafty II-iej otrzymuje się tylko produkt gatunku pośledniego. Frakcja ta, wrząca od 155° do 180° zawiera bowiem dużo związków nienasyconych, dających po reakcji produkt ciemniejszy, mogący mieć zastosowanie tylko do takich celów, gdzie kolor nie odgrywa znaczniejszej roli.

Żywicę jaśniejszą otrzymuje się z benzolu ciężkiego, zawierającego oprócz kumaronu i indenu niewiele innych związków polimeryzujących. Z tej właśnie przyczyny badania celem otrzymywania jaśniejszych gatunków żywicy kumaronowej podjęto początkowo z benzolem ciężkim.

Przy fabrykacji żywicy z benzolu ciężkiego używa się do polimeryzacji stężonego kwasu siarkowego jako środka najtańszego. Reakcja jest wybitnie egzotermiczna; można przyjąć, że w miarę wzrostu temperatury następuje częściowe sulfonowanie węglowodorów oraz wytworzonej już żywicy. W dalszym ciągu, wskutek częściowego rozkładu związków sulfonowych, wolny tlen powoduje utlenianie względnie zesmalanie końcowego produktu, co odbywa się w jeszcze wyższym stopniu przy dystylacji. Czynniki uboczne nie mogą przy tem wywierać wpływu, gdyż dystylację prowadzi się pod zmniejszonem ciśnieniem i bez dostępu powietrza.

Z uwagi na to, że wysoka temperatura utrudnia otrzymywanie żywicy w jasnym kolorze, podjęto doświadczenia nad polimeryzacją od niskich temperatur do + 10°, przy bardzo ostrożnem i powolnem dozowaniu kwasu. Wyniki były dobre; otrzymano żywicę 00001/50, co jest dowodem, że w tej temperaturze sulfonowanie i zesmalanie węglowodorów może być tylko minimalne; potwierdza to także poprzednie założenia.

W ruchu utrzymanie tak niskiej temperatury przy reakcji dość silnie egzotermicznej nastręcza jednak trudności i powoduje straty czasu. Wobec tego dalszem zadaniem prowadzonych badań było znalezienie odpowiednich antykatalizatorów, powstrzymujących powstawanie tych właśnie związków sulfonowych w wyższej temperaturze polimeryzacji. Zadanie to starano się rozwiązać przez rozcieńczenie kwasu siarkowego różnemi środkami.

Do tego celu nie można oczywiście użyć wody, jako środka wybitnie dyssocjującego, gdyż reakcja polimeryzacji jest typowo drobinowa, a nie jonowa. Jako zupełnie inne indywidua chemiczne, jony mają zupełnie odmienne działanie. Potwierdzenie tego poglądu znajdujemy w pracy G. Kraemera i A. Spilkera[7]), w której autorowie dowodzą, że minimum stężenia, przy którem kwas siarkowy rozcieńczony wodą, może jeszcze wywołać polimeryzację, wynosi 80% H_2SO_4.

Badania nad polimeryzacją prowadzono

---

[5]) Pat. niem. 302534.

[6]) Gatunek żywicy kumaronowej określa się metodą kolorymetryczną. Odcień odpowiedniego roztworu żywicy kumaronowej w benzenie porównuje się z zabarwieniem odpowiedniego roztworu dwuchromianu potasu w 50%-owym roztworze kwasu siarkowego i jeżeli temperatura zmięknienia żywicy jest doprowadzona do ok. 50°, to gatunek jej będziemy cechować zapomocą odpowiedniej ilości zer, uwzględniając temperaturę jej zmięknienia, jak widać z załączonej tablicy.

Kolor 10%	roztworu ży-	15 g $K_2Cr_2O_7$ w 1 l H_2SO_4 50%	1/50
Kolor 10%	wicy w ben-	3 g ,, ,, ,, ,,	01/50
Kolor 10%	zenie odpo-	1 g ,, ,, ,, ,,	001/50
Kolor 25%	wiada roz-	1 g ,, ,, ,, ,;	0001/50
Kolor 50%	tworowi	1 g ., ,, ,, .,	00001/50

Jaśniejsze gatunki żywicy również zaliczają się do gatunku 00001/50; dokładniej można oznaczyć je odpowiednim roztworem dwuchromianu w wyżej wspomnianym kwasie siarkowym np. roztworem 0,5 g, 0,3 g i t. p. dwuchromianu w H_2SO_4 50% i t. p.

[7]) Ber. 33. 2257—64 (1900).

więc przy zastosowaniu mieszanek stężonego kwasu siarkowego z substancjami bezwodnemi, nie posiadającemi wcale własności dyssocjujących, lub tylko w bardzo małym stopniu. Polimeryzacja zapomocą kwasu siarkowego, rozcieńczonego niektóremi związkami względnie solami organicznemi lub nieorganicznemi, wymaga wprawdzie cokolwiek dłuższego czasu, odbywa się jednak bez powstawania związków sulfonowych i zesmalania, gdyż przy dystylacji żywica ulegała już tylko nieznacznej zmianie.

Istnieje jeszcze inny powód stosowania tego rodzaju mieszanek polimeryzujących. Badania przeprowadzone przez H. Wolffa [8]) wykazały, że roztwór żywicy może absorbować kwas siarkowy. Przy fabrykacji i badaniach laboratoryjnych zaobserwowano bowiem zjawisko to częściej, przyczem absorbcja była nieraz dosyć znaczna. Po skończonej dystylacji i całkowitem odciągnięciu kwasu polimeryzacyjnego, zawierał olej jeszcze dużo zaabsorbowanego kwasu, jakkolwiek wyglądał zupełnie klarownie. Według badań wspomnianego wyżej autora, roztwór żywicy oddaje prędzej zaabsorbowany kwas, jeżeli znajduje się w zetknięciu z roztworem soli, działającej według niego koagulująco, zmieniając stopień dyspersji zawieszonych cząsteczek kwasu, oraz ułatwiając ich zlewanie się w większe krople, mogące być już mechanicznie oddzielone od oleju.

Można również na odwrót przyjąć, że w obecności soli olej będzie absorbował mniej kwasu. Także to przypuszczenie potwierdziły doświadczenia.

Przy polimeryzowaniu mieszankami kwasu siarkowego z odpowiednią solą, roztwór żywicy po odciągnięciu środka polimeryzacyjnego wymagać będzie więc mniej sody do zobojętnienia, aniżeli przy polimeryzacji samym tylko kwasem. W pierwszym wypadku zużycie mieszanki polimeryzującej na jednostkę oleju jest coprawda większe, jednakowoż korzyści pod względem jakości otrzymywanej żywicy pokrywają różnicę tę w zupełności.

W pracach doświadczalnych badano mieszanki kwasu siarkowego stężonego z różnemi substancjami na ich własności antykatalityczne, powstrzymujące nawet w nieco wyższej temperaturze powstawanie związków sulfonowych przy polimeryzacji. Przy badaniach tych chodziło o stwierdzenie ilości mieszanki w stosunku do oleju, oraz o ustalenie czasu trwania i górnej granicy temperatury reakcji, przy której kolor żywicy jest jeszcze odpowiedni. Wydajność żywicy była mniej więcej wszędzie jednakowa i zadowalająca, gdyż do wszystkich doświadczeń był użyty benzol ciężki tego samego gatunku.

Poniższe zestawienie zawiera niektóre wyniki odnośnych badań:

[8]) Z. angew. Ch. 37. 502 (1924).

Nr.	Skład mieszanki	Zużycie mieszanki w %	Czas polimeryzacji	Temperatura polimeryzacji t^0	Gatunek otrzymanej żywicy	Kolor żywicy
1	75% H_2SO_4 stęż. 5% H_2O 20% CH_3COOH	20%	60 *min*	do 12^0	00001/50	bezbarwny
2	Jak Nr. 1	12%	30 „	„ 40^0	00001/50	„
3	50% H_2SO_4 stęż. 10% H_2O 40% CH_3COOH	8%	60 „	„ 35^0	00001/50	cytrynowy
4	73% H_2SO_4 stęż. 2% H_2O 25% $ClCH_2COOH$	5%	30 „	„ 35^0	00001/50	jasno-cytrynowy
5	70% H_2SO_4 stęż. 5% H_2O 25% $C_{10}H_7SO_3H$	8%	45 „	„ 35^0	00001/50	cytrynowy
6	73% H_2SO_4 stęż. 2% H_2O 25% gliceryny	6%	30 „	„ 40^0	00001/50	„
7	73% H_2SO_4 stęż. 2% H_2O 25% $(NH_4)_2SO_4$	8%	30 „	„ 40^0	00001/50	„
8	97% H_2SO_4 stęż. 3% H_2O	3%	20 „	„ 40^0	00001/50	jasno-cytrynowy
9	100% H_2SO_4 stęż.	2%	30 „	„ 10^0	00001/50	cytrynowy
10	Jak Nr. 9	1%	60 „	„ 20^0	00001/50	ciemno-żółty
11	80% H_2SO_4 stęż. 20% siarczan piryd.	ok. 8%	60 „	„ 40^0	00001/50	jasno-cytrynowy

Z powyższych zestawień wynika więc, że najlepszą mieszanką polimeryzacyjną jest kwas siarkowy stężony z dodatkiem kwasu octowego. Polimeryzacja przebiega wtedy łagodniej i nawet w stosunkowo wyższych temperaturach otrzymuje się prawie zupełnie bezbarwne żywice. Podobne rezultaty wykazuje w mieszance z kwasem siarkowym kwas chlorooctowy, siarczan zasad pirydynowych, gorsze nieco siarczan amonu, siarczan sodu i t. p.

Ze względu na wysoką cenę i znaczne zużycie aparatury, używanie mieszanek z kwasem octowym i chlorooctowym jest jednak zbyt kosztowne; z tej przyczyny opracowano metodę takiego przygotowania oleju, ażeby otrzymać te same wyniki przy jego polimeryzacji tańszemi mieszankami (siarczan amonu, siarczan sodu, siarczan zasad pirydynowych i t. p.). Metoda ta polega na polimeryzacji oleju w dwóch fazach[9]).

Najpierw należy przeprowadzić wstępną polimeryzację oleju zapomocą kwasu siarkowego 60° Bé w temperaturze ok. 30—35°, wydzielając związki nienasycone, powodujące ciemnienie żywicy. Po odciągnięciu oleju od wydzielonej żywicy ciemnej przeprowadza się właściwy proces polimeryzacji kumaronu i indenu, wchodzących nieco później w reakcję. Pomimo zastosowania mieszanki nie należy jednak reakcji, ze względu na jej przebieg egzotermiczny, prowadzić w temperaturze powyżej 40°. Mieszanki mają bowiem pewną ściśle określoną temperaturę, do której można prowadzić proces bez tworzenia się związków sulfonowych. Temperatura taka przy użyciu mieszanek leży znacznie wyżej, niż przy użyciu samego kwasu siarkowego, jednakowóż znacznie niżej od tej, do której nagrzewa się olej przy reakcji, bez potrzeby chłodzenia. Polimeryzowanie dwukrotne stanowi więc rozwiązanie zagadnienia w ten sposób, że otrzymuje się jako produkt pierwszy żywicę ciemnego gatunku, którą można zużywać do ciemnych lakierów lub lepników, natomiast jako produkt drugi, jakościowo znacznie lepszą żywicę 00001/50 o barwie jasno-cytrynowej.

Dalsze doświadczenia prowadzono przy użyciu oleju o temperaturze wrzenia od 170° do ok. 190° i o cięż. właśc. w temp. 15° — 0,97. Polimeryzacja tego oleju zapomocą mieszanki kwasu siarkowego stężonego z siarczanem zasad pirydynowych, nawet wysokowrzących, przy równomiernem i dosyć szybkiem prowadzeniu reakcji, daje w temperaturze do ok. + 60°[10]), nawet bez stosowania dwukrotnej polimeryzacji, żywicę 00001/50, jasno-cytrynową.

[9]) Pat. am. 1541226, Pat. niem. 400030.

[10]) Zgłoszono do ochrony patentowej d. 23.IV.33 r.

Własności fizyczne i chemiczne żywicy kumaronowej.

Żywica kumaronowa jest mieszaniną różnych produktów polimeryzacji organicznych związków nienasyconych. Otrzymuje się ją w całej skali twardości, temperatur zmiękknienia, oraz barw od ciemnej aż do włącznie prawie bezbarwnej. Jest ona klarowna, bez wyraźnego zapachu i nie zawierając domieszek mineralnych nie daje popiołu. Ponieważ żywica kumaronowa jest prawie zupełnie neutralna i odporna na działanie słabych kwasów i zasad, nie utlenia się i słabo się daje zmydlać (liczb. zm. 5.1 — 11,8), jest z tych powodów trwalsza od różnych żywic naturalnych, które tych własności nie posiadają.

Liczba kwasowa żywicy kumaronowej jest nieznaczna, wynosi zaledwie 1,2 — 5,8, podczas gdy inne żywice dają wartość 10-krotną. Liczba kwasowa dla kalafonji wynosi ok. 160.

Zastosowanie żywicy kumaronowej.

Żywice kumaronowe, rozpuszczalne w wszystkich prawie rozpuszczalnikach i w łatwo lotnych olejach, znalazły szerokie zastosowanie w przemyśle lakierniczym do wyrobu farb, środków ochronnych i t. p. Dając równomierne mieszaniny z tłuszczami, woskiem oraz lakierami, mogą być używane do mieszanek zarówno same, jak również w połączeniu z innemi żywicami syntetycznemi lub naturalnemi.

Żywice kumaronowe znajdują także szerokie zastosowanie jako materjał izolacyjny w przemyśle elektrotechnicznym. Własności izolacyjne wobec prądu elektrycznego połączone z trwałością i odpornością wobec wody i warunków atmosferycznych, odporność na działanie kwasów, zasad i soli, czynią żywicę kumaronową idealnym środkiem do wyrobu lakierów izolacyjnych, środków ochronnych, farb, pokostów i t. d.

Żywice kumaronowe odznaczają się również wielką lepkością i przyczepnością, która występuje w całej pełni zwłaszcza w połączeniu jej z olejem lnianym. Przyczynia się to w dużej mierze do używania żywicy kumaronowej, zwłaszcza gatunku miękkiego, do wyrobu czernidła drukarskiego, oraz do innych dobrze wiążących lakierów.

Najlepsze są żywice kumaronowe twarde i jasne; nadają się one do wyrobu takich produktów, przy których wymaga się jasnego koloru. Żywice o odcieniu ciemniejszym są znakomitymi środkami do fabrykacji tańszych wyrobów ochronnych, farb ciemnych, tańszych lakierów i t. p., przyczem przewyższają one nawet dosyć znacznie kalafonję. Ponieważ żywice kumaronowe pozwalają się łatwo obrabiać, a skłonność ich do rozkładu przy ogrzewaniu i do ciemnienia na świetle

jest tylko nieznaczna, powiększa to jeszcze znacznie ich zalety.

W streszczeniu powyższego można twierdzić, że żywice kumaronowe posiadają wielką wartość techniczną i szerokie możliwości zastosowania.

Streszczenie

Frakcje neutralne węglowodorów aromatycznych, wrzące w granicach od 155° do ok. 200° zawierają, jak wiadomo, znaczniejsze ilości (ok. 50%) związków nienasyconych, z których zapomocą polimeryzacji kwasem siarkowym stężonym otrzymuje się żywicę kumaronową, przeważnie o ciemnem zabarwieniu.

Z uwagi na to, że od koloru żywicy kumaronowej zależy jej wartość, starano się przez liczne doświadczenia wyjaśnić przyczynę ciemnienia jej podczas procesu wytwórczego i znaleźć tanie środki do otrzymywania żywicy w jaśniejszych kolorach.

Badania doprowadziły wkońcu do wniosku, że dużą rolę odgrywa zarówno czas reakcji, jak również, może jeszcze więcej, temperatura, w której odbywa się polimeryzacja.

Reakcja polimeryzacji związków nienasyconych, a zwłaszcza kumaronu, jest wybitnie egzotermiczna; bez odprowadzania ciepła temperatura podnosi się dosyć wysoko, wobec czego przy stosowaniu kwasu siarkowego stężonego zachodzi prawdopodobnie częściowo sulfonowanie związków organicznych, oraz wytworzonej żywicy, co w dalszem następstwie przyczynia się do utleniania, względnie częściowego zesmalania końcowego produktu. Czynniki uboczne nie mogą przy tem wywierać wpływu, gdyż dystylację prowadzi się pod zmniejszonem ciśnieniem i bez dostępu powietrza.

Doświadczenia polimeryzacji, przeprowadzone w niskich temperaturach do + 10°, potwierdziły słuszność tych założeń; niska temperatura utrudnia widocznie w dużym stopniu powstawanie związków sulfonowych, gdyż żywica nie ciemnieje już przy dystylacji.

Ażeby więc wyeliminować do pewnego stopnia tworzenie się związków sulfonowych przy polimeryzacji, zastosowano odpowiednie t. zw. antykatalizatory w postaci niektórych związków, względnie soli organicznych i nieorganicznych, jak np. siarczanu amonu, siarczanu sodu, siarczanu zasad pirydynowych i t. p. w mieszance z kwasem siarkowym stężonym.

Żywica kumaronowa, rozpuszczająca się we wszystkich prawie rozpuszczalnikach i odporna na działanie kwasów, zasad i soli, oraz światła, temperatury, prądu elektrycznego i t. p., posiadając jednocześnie dużą przyczepność, znajduje szerokie zastosowanie w przemyśle lakierniczym do wyrobu farb, środków ochronnych, lakierów izolacyjnych, czernideł drukarskich i t.p. Przy tych własnościach żywice kumaronowe posiadają wielką wartość techniczną i szerokie możliwości zastosowania.

RÉSUMÉ.

Les fractions neutres des hydrocarbures aromatiques qui distillent entre 155° et 200° C, contiennent, on le sait bien, des quantités importantes, jusqu'à 50 pct. environ, de corps portants des liaisons éthyléniques, lesquels, en présence de l'acide sulfurique concentré, se polymérisent en résines de coumarone, généralement de couleur foncée.

La couleur de la résine de coumarone étant la qualité dont dépend son prix, on a essayé au moyen de nombreuses recherches d'élucider la cause de son assombrissement au cours de la production et de trouver une méthode pour fabriquer à bon marché des résines claires.

Les recherches ont amené à la conclusion que, dans le phénomène de polymérisation, c'est le temps et, peut-être encore davantage la température qui jouent un role prépondérant.

La polymérisation des molécules nonsaturées est une réaction essentiellement exothermique; sans réfrigération la température peut monter considérablement. Il faut supposer que comme l'acide sulfurique concentré amène une sulfonation des corps organiques, la résine formée se trouve sulfonée. Ce ci provoque l'oxydation et finalement le noircissement du produit.

Il n'y a pas lieu de considérer des causes accessoires, puisqu'e on distille sous pression réduite et à l'abri de l'air.

Cette hypothèse a été vérifiée pour de nombreuses polymérisations à basse température (jusqu'à + 10°C); la basse température rend la sulfonation évidemment plus difficile; pendant la distillation la résine ne brunissait plus.

En outre, pour empêcher autant que possible la production de molécules sulfoniques pendant la polymérisation, on a essayé l'application de corps „anticatalyseurs" en solutions dans l'acide sulfurique, de substances organiques et minérales comme le sulfate d'ammonium, le sulfate de sodium, les sulfates de bases pyridiques et d'autres.

La solubilité de la résine de coumarone dans presque tous les solvants, sa résistance aux acides, aux bases et aux sels, sa résistance à la lumière, au courant életrique, à la température et aux influences atmospéhriques ont donné à ce produit synthétique un champ d'application trés vaste dans l'industrie des laques et des matières colorantes, surtout pour la fabrication des couleurs, des vernis, des laques d'isolation, des encres etc. La résine de coumarone a à cet égard une grande importance technique et économique.

Analiza chemiczna a badawczy wskaźnik użyteczności towarów

Analyse chimique et l'indice scientifique de l'utilité des marchandises

Prof. Dr. techn. A. BOLLAND

Dyrektor Wyższego Studjum Handlowego, Doc. U. J. i b. Doc. Pol. Lwowskiej

Nadesłano 28 lutego 1934

Przy ocenie bardzo wielkiej, rzec można przeważnej ilości towarów, odgrywa analiza chemiczna rolę poważną, z reguły decydującą. Jakkolwiek powyższa rola analizy chemicznej dla oceny towarów jest w całej pełni uzasadniona, to jednak dla celów obrotu towarami nie dają się używać wyniki analizy chemicznej bezpośrednio w charakterze wskaźnika użyteczności towarów z następujących powodów:

po pierwsze dlatego, ponieważ skład chemiczny, a w szczególności wykazanie cenionych (pod względem chemicznym) składników towarów, nie zawsze jest pełnym i ściśle proporcjonalnym wyrazem użyteczności towaru, użyteczności, wycenianej z punktu widzenia użytkownika tego towaru;

po drugie dlatego, że nawet w wypadkach, w których analiza chemiczna jest podstawą oceny wartości albo użyteczności towaru — inne właściwości towaru (analizą chemiczną nie dające się oznaczyć), wchodzą dla użytkownika towaru w praktyczną, częstokroć poważną rachubę.

Powyższe rozważania uzasadniają postulat opracowania takich metod ścisłych, któreby bezpośrednio wyznaczały użyteczność towarów, w szczególności zaś metod ścisłych, przy których badanie w kierunku ich użyteczności odbywałoby się wśród warunków doświadczalnych identycznych lub analogicznych, wśród jakich w praktyce użyteczność tych towarów jest konsumowana.

Konsekwencją tego dążenia w zakresie metodologji badania towarów jest dążenie do ujęcia wyników takich bezpośrednich metod we wskaźnik, lub we wskaźniki liczbowe, będące miernikiem albo miernikami ich użyteczności. Zaopatrywanie towarów w takie wskaźniki oddałoby życiu gospodarczemu wielkie usługi, albowiem dałoby obrotowi towarowemu pożądaną normalizację, ze wszystkiemi z tego powodu płynącemi dobroczynnemi konsekwencjami społecznemi. W szczególności winny z tego powodu obniżyć się koszty produkcji o ten składnik, który jest nieproduktywnie wydawany na nadanie towarowi pozorów towaru lepszego; z korzyścią materjalną łączyć się będzie ta korzyść natury moralnej, która polega na podniesieniu rzetelności w handlu towarowym.

W Instytucie Towaroznawczym Wyższego Studjum Handlowego wykonane zostały następujące prace z tego zakresu:

H. Markiewicz: *O wskaźniku użyteczności świec.* W pracy tej przyjęto jako podstawę tezę, że pod względem gospodarczym jest świeca tem użyteczniejsza, im mniej jej spala się w jednostce czasu, przy takiej samej dzielności świetlnej, względnie im większą dzielność świetlną uzyskuje się przy spalaniu tej samej masy świec. Gdy za świecę idealną przyjmiemy świecę, która w godzinie zużyje 1 g materjału, dając dzielność świetlną 1 świecy amylowej i damy jej wskaźnik 1000, wówczas wskaźnik użyteczności każdej innej świecy możemy określić wzorem: $w = 1000 \frac{s \cdot t}{a}$, gdzie s — oznacza dzielność świetlną, t — czas w godzinach, a — zużycie materjału w gramach na godzinę, w — wskaźnik użyteczności.

W pracy tej przebadano pod powyższym kątem widzenia przedewszystkiem świece kompozycyjne i parafinowe, ze względu na wielką konsumcję tych właśnie gatunków. Ponieważ cena świec kompozycyjnych jest prawie o 50% wyższa od ceny świec parafinowych, przeto celem pracy było również wyprowadzenie wniosków na podstawie przeprowadzonych badań, czy cena świec kompozycyjnych jest usprawiedliwiona takim samym wyższym procentem użyteczności. Wyniki badania wykazały, że wskaźnik użyteczności świec kompozycyjnych jest 119,54, świec parafinowych 111,85. Porównując otrzymane wskaźniki, okazuje się, że różnica między niemi wynosi 6,88% na korzyść świec kompozycyjnych. Skoro zaś cena świec kompozycyjnych jest o 50% wyższa niż świec parafinowych, przeto w świetle wskaźnika użyteczności cena ta jest nieuzasadniona i o 43,12% za wysoka.

M. Steinlauf: *Metodyka badania blaszanych naczyń emaljowanych pod kątem widzenia wskaźnika użyteczności.* Autor opracował metodykę badania 1) w kierunku wytrzymałości emalji na uderzenie przy pomo-

cy stalowych ciężarków, o znanej masie, spadających własnym ciężarem z wysokości jednego metra; 2) w kierunku wytrzymałości emalji na ścieranie przy pomocy szlifierki obrotowej, na którą zakładano różne tarcze ścierające, dociskając do nich emaljowaną powierzchnię stałem obciążeniem 3 *kg* i licząc przytem ilość obrotów szlifierki, potrzebną do zdarcia emalji materjałem trącym; 3) w kierunku wytrzymałości emalji na działanie odrywające od metalu w ten sposób, że na dno naczynia wkładano rodzaj koszyczka uplecionego z drutu i oblewano go przy początkowych próbach roztopioną kalafonją, a przy dalszych próbach stopionym ałunem potasowym. Po zastygnięciu tej masy odrywano koszyczek od dna naczynia za pośrednictwem wagi sprężynowej, notującej użytą siłę; 4) w kierunku wytrzymałości emalji na suche prażenie przez podgrzewanie pustego naczynia palnikiem gazowym i śledzenie wzrostu temperatury przy pomocy stożków Segera, ustawionych na dnie naczynia. Każda emalja pękała w tych warunkach w temperaturze 550° — 600°.

Wyniki doświadczeń uprawniają do wysnucia następujących wniosków: Badanie na suche prażenie nie jest miarodajne dla wskaźnika użyteczności, gdyż każda emalja pęka wewnątrz pustego naczynia w tych samych granicach temperatury. Badanie w kierunku wytrzymałości emalji na działanie odrywające, przy użyciu kalafonji i ałunu potasowego, okazało się niemiarodajne dla wskaźnika użyteczności, gdyż o ile emalja jest nieuszkodzona, nie następuje uszkodzenie naczynia. Ciała przyczepione do emalji odrywają warstwę podstawową dopiero wtedy, gdy emalja jest pęknięta. Natomiast badanie emalji na uderzenie i ścieranie wykazuje wybitne różnice wytrzymałości, zależnie od jakości wyboru i może służyć za podstawę do wypośrodkowania wzoru na wskaźnik użyteczności.

F. Bator: *Metodyka badania laku pieczątkowego pod kątem widzenia wskaźnika użyteczności.* Autor opracował przy użyciu specjalnych przyrządów 1) metodykę oznaczania czasu potrzebnego do zapłonienia i spadania laku; 2) metodykę oznaczania przyczepności laku do papieru. Doświadczenia wykazały, że na podstawie opracowanych metod dadzą się dokonywać odnośne pomiary, które mogą służyć jako współczynnik dla ustalenia wskaźnika użyteczności laku pieczątkowego.

H. Flank: *Metodyka badania kalki maszynowej pod kątem widzenia wskaźnika użyteczności.* Autor wyszedł z założenia, że kalka jest tem użyteczniejsza; 1) im więcej wydaje odbitek t. j. im wydajniejsza jest w oddawaniu barwnika przy częstotliwem wywoływaniu nacisku w tem samem miejscu, 2) im więcej wydaje przebitek t. j. im łatwiej oddaje barwnik przy jednorazowym nacisku na warstwę przełożonych kalką papierów odbitkowych, 3) im mniejszą wykazuje skłonność do smarowania t. j. do oddawania barwnika przy ruchu posuwistym, wywoływanym przy manipulacji na maszynie. Autor przeprowadził odnośne badania przy pomocy specjalnych przyrządów i specjalnych do tego celu dostosowanych doświadczeń. Po opracowaniu metodyki oznaczania wydajności kalki w oddawaniu barwnika, stwierdził autor, że ilość przebitek jest w ścisłej zależności od wydajności barwnej warstwy kalki; taką samą zależność okazała kalka pod względem skłonności do smarowania, tak że w świetle tych doświadczeń ograniczyć się można przy oznaczaniu wskaźnika użyteczności kalki do oznaczania jej wydajności w oddawaniu barwnika, mierzonej zapomocą częstotliwego wywoływania nacisku na kalkę przy pomocy czcionki w tem samem miejscu.

Streszczenie

Autor omawia konieczność uzupełniania chemicznych analiz towarowych badawczym wskaźnikiem użyteczności towarów. Autor zdaje sprawę z opracowanej metodyki takich badań odnośnie do kilku towarów, a mianowicie: świec, naczyń blaszanych, laku pieczątkowego i kalki maszynowej.

ZUSAMMENFASSUNG

Der Verfasser bespricht die Notwendigkeit, die chemische Warenanalyse durch einen exacten Index der „Nutzbarkeit" der Waren zu ergänzen. Es wird Bericht erstattet über die ausgearbeitete Methodik derartiger Untersuchungen an dem Beispiel einiger Waren und zwar: Kerzen, Blechgeschirr, Siegellack und Schreibmaschinen-Durchschlagpapier.

Rola inżyniera chemika w przemyśle chemicznym

Le rôle de l'ingénieur - chimiste dans l'industrie chimique

Inż. MICHAŁ BORNSTEIN

Nadesłano 22 maja 1934

Jednym z najważniejszych problematów, od których uzależniona jest przyszłość naszego przemysłu chemicznego jest, właściwe ustosunkowanie się przemysłowców do pracy naszych inżynierów chemików i właściwe zrozumienie swych obowiązków ze strony naszych inżynierów chemików. Ze względu na to, że poza politechnikami są jeszcze inne uczelnie, tak o charakterze akademickim jak i średnim, kształcące chemików, musimy się zastanowić jaką jest ich rola w stosunku do przemysłu chemicznego.

O ile chodzi o chemików o wykształceniu uniwersyteckiem, to z natury rzeczy są nastawieni raczej na działalność bądź pedagogiczną, bądź też ściśle analityczną, nie zaś technologiczną; odnośnie zaś do wychowanków szkół średnich, to mogą okazać znaczną usługę jako siła pomocnicza w laboratorjach, w ruchu fabrycznym, gdzie dotychczas po większej części rządzą majstrowie o wykształceniu przeważnie elementarnem. Jeżeli uwzględnimy fakt, że w zakładach chemicznych spotykamy się z licznemi procesami natury chemicznej, fizycznej i termicznej, jasnem jest, że od kierowników ruchu wymagać musimy dość znacznych wiadomości technicznych. Czyż można mówić o postępie i o racjonalnej fabrykacji jeżeli np. w cukrowniach poza dyrektorami i chemikami, reszta personelu kierująca ruchem fabrycznym (zmianowi) i warsztatami (mechanicy) składała się z osób o wykształceniu przeważnie elementarnem. Stanowiska te muszą być zastąpione przez wychowanków szkół technicznych średnich. Jeżeli uwzględnimy, że w przemyśle chemicznym w grę wchodzą tak liczne surowce, jak i materjały pędne i pomocnicze, to dla oceny jakości nie mogą się nadawać magazynierzy nie posiadający podstaw technicznych i należałoby przeto stanowiska magazynierów powierzać technikom.

Zajmiemy się obecnie kwestją, dlaczego inżynierowie chemicy odgrywają zbyt małą rolę w przemyśle chemicznym, tembardziej, że Polska ze względu na znaczną ilość surowców tak pochodzenia zwierzęcego, roślinnego jak mineralnego, jak również ze względu na bogactwa węgla, ropy naftowej i t. p., ma bezwątpienia wielką przyszłość. Wynika to, sądzimy, przeważnie z niezrozumienia swych obowiązków przez naszych inżynierów chemików. Młody inżynier chemik, gdy po wielu latach studjów na politechnice, gdzie z jednej strony korzystał ze znacznej swobody, z drugiej zaś każda godzina przynosiła mu wciąż nowe wiadomości, znajdzie się w laboratorjum, zwłaszcza przy masowej produkcji i zetknie się z kilkoma typowemi analizami, które wykonują chemicy ze średniem wykształceniem, a nawet laboranci o wykształceniu elementarnym, ogarnia go dziwna depresja, pogłębiona jeszcze rygorem fabrycznym, do którego nie był przyzwyczajony i monotonją pracy. Na fabryce znów styka się z majstrami, którzy dzięki rutynie i pewności siebie zaczynają mu imponować i po pewnym czasie młody inżynier zaczyna tak dalece podporządkowywać się majstrom, że nawet, z czem się niestety spotykaliśmy w praktyce naszej, zajmuje stanowisko negatywne w stosunku do reform fabrycznych. W krótkim czasie inżynier zaczyna się zniechęcać do wiedzy i nabiera przekonania, że wiedza, którą z takim trudem zdobywał, jest mu zgoła zbędna. Następuje, jak to dowcipnie nazwał jeden z wybitnych profesorów politechniki, wtórny analfabetyzm. Wynika to jedynie z niezrozumienia swych obowiązków, z nieumiejętności wzięcia się do pracy i należytego wykorzystania swej wiedzy i myślenia akademickiego.

Niedostateczne ujęcie przez inżynierów chemików swych obowiązków, brak zrozumienia doniosłej roli, jaką odegrać musi metoda naukowa, przypisać należy poniekąd tej okoliczności, że bardzo często, co się zresztą i w innych zawodach zdarza, młodzi ludzie obierają zawód, nie mając do niego absolutnie żadnego powołania.

Sądzimy, że znacznym postępem będą szkoły technologiczno-chemiczne stopnia licealnego, przewidziane rozporządzeniem Ministra W. R. i O. P. z dnia 21.XI 1933 r. o organizacji szkolnictwa zawodowego. Wychowańcy takich szkół albo się ograniczą do roli pomocniczej w przemyśle chemicznym, bądź też o ile będą mieli specjalne zamiłowanie do wyższych studjów, wstąpią do politechniki, mając pierwszorzędną podstawę do wyższych studjów.

Drugim powodem niewłaściwego ujęcia swych obowiązków przez inżynierów chemików jest zdaniem nietylko naszem lecz i przemysłowców cudzoziemskich, fakt że szkoły politechniczne dają swym wychowańcom zbyt teoretyczne wykształcenie, nie uwzględniając przytem potrzeb życia przemysłowego. Sądzimy, że możnaby było zaradzić temu przez powierzenie kilku wykładów technologicznych

inżynierom, którzy stale pracują w przemyśle. To zetknięcie się teoretyków z praktykami wpłynęłoby ożywczo tak na stronę teoretyczną, jak i praktyczną zagadnień przemysłowych.

Jeżeli uwzględnimy fakt, że nietylko w naszym, lecz i zagranicznym przemyśle jest bardzo wiele do zrobienia, że na wszystkich odcinkach gospodarki przemysłowej jest wiele marnotrawstwa (ankieta przeprowadzona przez Związek Przemysłu Chemicznego dla stwierdzenia jak przedstawia się przemysł chemiczny pod kątem widzenia racjonalnej organizacji stwierdziła, że przeciętny typ fabryk wykazuje marnotrawstwo wysokości 50%) i, że nawet w przedsiębiorstwach najlepiej zorganizowanych spotkać się jeszcze możemy z około 30% marnotrawstwa, stanie się więc jasnem, że inżynierowie chemicy, którzyby się przyczynili do zmniejszenia marnotrawstwa nietylko samiby pogłębili swą role w przemyśle chemicznym, lecz i przekonaliby naszych przemysłowców, że oparcie się na metodach naukowych jest wcale dobrym interesem.

W obecnych warunkach inżynier chemik nie może się ograniczyć jedynie do pracy laboratoryjnej, lecz musi dążyć do objęcia całokształtu gospodarki przemysłowej, musi przeto interesować się rentownością przedsiębiorstwa, musi dążyć, aby drogą skrupulatnych studjów obniżyć wszystkie koszty eksploatacji. W gospodarce przemysłowej istnieją dziesiątki różnych wydatków, które dadzą się podzielić na trzy grupy, a mianowicie: kosztów surowca, robocizny i kosztów ogólnych. O ile chodzi o przemysł chemiczny to pierwsza grupa wydatków odgrywa rolę najważniejszą, gdyż koszt surowca dochodzi do 50 — 75% kosztów własnych.

Jakkolwiek sprawa racjonalnego zakupu odgrywa pierwszorzędną rolę w przemyśle, jednakże na naukowe ujęcie tej sprawy zwrócono ostatnio dopiero uwagę. Specjalnie interesował się tą sprawą wybitny przemysłowiec i działacz na polu naukowej organizacji, Dr. Edmund Landauer, który w pracy swej p. t. ,,Formuły, dotyczące kupna i sprzedaży w przemyśle włókienniczym"[1]) między innemi powiada: dziwnem się wydaje, że zasada naukowego kierownictwa, rozpowszechniająca się coraz bardziej w dziedzinie produkcji, nie ma naogół zupełnie zastosowania, gdy chodzi o zakupy surowców, albo sprzedaż wyrobów gotowych.

O ile mamy do czynienia z masową fabrykacją, jak cukrownictwo, gorzelnictwo, piwowarstwo, krochmalnictwo, garbarstwo, sypopiarstwo, fabrykacja kleju, superfosfatów i t. p., to rola kierownika wydziału zakupów jest stosunkowo łatwiejsza niż np. w przemyśle farmaceutycznym, gdzie setki różnych artykułów zakupuje się dla przerobu, jednakże i przy masowej fabrykacji kierownicy wydziału zakupów muszą posiadać znaczną fachowość, muszą mianowicie znać nietylko własność surowców, lecz dokładnie się orjentować w przebiegu fabrykacyjnym, inaczej zakupią niewłaściwe surowce i narażą przedsiębiorstwo na znaczne straty. Jest to tem ważniejsze, że u nas niema jeszcze zrozumienia dla należytej utylizacji tak surowca, jak i odpadków. Zrozumieli to dobrze Niemcy i to właśnie odróżnia przemysł niemiecki od przemysłu amerykańskiego.

Przy zakupie surowca baczyć należy, aby: 1) jakość była wysoka, co związane jest ze znaczną wydajnością, 2) nie sprowadzać go w ilości nadmiernej, nie odpowiadającej produkcji i koniecznym rezerwom; jest to oczywista zależne od tego, w jakim czasie dany surowiec otrzymać możemy i szczególnie ważne w tych warunkach, gdy dłuższe przetrzymywanie surowców wywołuje psucie się. Musimy tu zwrócić uwagę na jedną ważną sprawę, a mianowicie: na istnienie rozbieżności interesów nietylko między dostawcą surowców a fabryką, która je przerabia, przyczem w interesie dostawcy jest dać surowiec jaknajgorszy, zaś fabryka musi dążyć do surowca o wysokiej jakości, (plantator np. buraków dąży do otrzymania jaknajwiększej ilości buraków z korca, obojętny na ich cukrowość, po za tem przeciąża je ziemią dla zwiększenia ich wagi; zaś fabryce zależy na burakach czystych o wysokiej cukrowości) lecz nawet w łonie tego samego zakładu przemysłowego wydział zakupu dąży często do bezkrytycznego zakupu jaknajwiększej ilości surowca, często wątpliwej wartości, nie rozumiejąc wcale, że ta rozbieżność interesów z fabryką obciąża tę samą kieszeń i, że między wydziałem zakupu a przetwórnią nie powinno być walki, lecz uzgodnienie wspólnej pracy.

O ile mamy do czynienia z masową produkcją, gdzie w grę wchodzi jeden tylko główny surowiec, jako to buraki w cukrowniach, skóry w garbarniach, kości w klejarniach, fosforyty we fabrykach superfosfatu, wapniak przy fabrykacji wapna, ruda we fabrykach metalurgicznych i t. p. z wielką korzyścią da się zastosować wykres podług Sankey'a, który bardziej przejrzyście niż wszelkie liczby pozwala nam się zorjentować w sprawie przychodu, rozchodu, oraz stanu surowca w każdym miesiącu. Dzięki temu wykresowi poznać potrafimy, czy przypadkiem stan surowca nie zmalał lub nie powiększył się, lub też czy rozchód odpowiada przychodowi. Wykres ten pozwoli nam się zorjentować, czy fabrykacja jest racjonalnie postawiona, czy są braki bądź z powodu nierównej dostawy, lub ma-

[1]) Przegląd Organizacji 1928 str. 299

łego przerobu i t. d. Bliższe szczegóły znajdą czytelnicy w pracach naszych:

1. Zastosowanie metody graficznej do kontroli przemysłu i badania rentowności[2]).
2. Sprawa zakupu i oceny surowców i materjałów pomocniczych w przemyśle chemicznym z punktu widzenia naukowej gospodarki[3]).
3. Organizacja zakupów[4]).

Bardzo ważną rolę w gospodarce surowcowej odgrywa jakość surowca, a co zatem idzie wysoka wydajność, która jedynie obniżyć potrafi koszty eksploatacyjne; czy naładujemy np. dyfuzory burakami o niskiej zawartości cukru, czy też o wysokiej, koszt dyfundowania na jednostkę buraków będzie ten sam, inaczej się jednak rzecz przedstawi, gdy koszty eksploatacji obliczać będziemy na jednostkę cukru. W tym wypadku z wielką korzyścią dadzą się zastosować wykresy podług Sankey'a, które pozwolą nietylko stwierdzić wydajność gotowych produktów z surowca, lecz i objąć całokształt pracy na warsztacie fabrycznym, szczególnie wtedy, gdy z danego surowca otrzymujemy różne produkty[5]).

Po za właściwym surowcem, który dany zakład przemysłowy przerabia, w grę wchodzą materjały pomocnicze. Najważniejszym materjałem pomocniczym jest w przemyśle chemicznym węgiel, który w pozycji wydatków zajmuje poważne miejsce. Kwestja racjonalnej gospodarki parowej jest jedną z najważniejszych, a racjonalna utylizacja węgla decyduje często o istnieniu danego zakładu przemysłowego. Kontrola więc tej gospodarki jest rzeczą niezbędną. Racjonalna gospodarka parowa zależną jest przedewszystkiem od właściwej aparatury pomieszczonej blisko centrali parowej, starannie prowadzonej pod opieką wykwalifikowanego technika, od dobrego otulania przewodów dla ochrony przed skraplaniem się pary, zanim się przedostanie do właściwych aparatów grzejnych (odparnic, warników, przegrzewaczy, suszarń i t. p.) oraz co jest bardzo ważne, od właściwego gatunku węgla. Jak wiadomo zdolność cieplikowa węgla waha się w granicach znacznych i bardzo często węgiel tani gorzej się kalkuluje niż drogi, szczególnie gdy otrzymujemy go z dalekich kopalń, lub co gorsza, wskutek braku pociągów zwozić musimy samochodami lub końmi. Dlatego też obliczać należy cenę węgla w stosunku do ilości części palnych. Przeważna ilość przemysłowców nie docenia tej sprawy, a bardzo niewielu posyła próbki węgla do analizy.

Dla racjonalnego zakupu tak surowców jak i materjałów pędnych i pomocniczych muszą istnieć metody badania tak surowców, jak i materjałów pomocniczych. Początkowo wszelki zakup odbywał się czysto powierzchownie na oko lub węch, próbowano następnie wprowadzić pewne metody bardziej ścisłe. Węgiel np. bardziej światli przemysłowcy zakupują już na podstawie ścisłych analiz laboratoryjnych. Ostatnio coraz bardziej przenika wśród przemysłowców, przeświadczenie że zakupy nie mogą być uskuteczniane czysto intuicyjnie, wymagają bowiem od kupujących rzadkich i niepewnych cnót, podczas gdy ujęte naukowo są niemal nieomylne, przeto wyższość zakupu naukowego nie ulega najmniejszej wątpliwości. Dla rozpowszechnienia zasad racjonalnego zakupu „Le Congres International des Sciences Administratives", Paryż, czerwiec 1927 i Kongres Międzynarodowy Naukowej Organizacji w Rzymie, wrzesień 1927 postanowiły wpłynąć na wprowadzenie naukowych metod zakupu tak Administracji Państwowej jak i przemysłu. Wobec tego, że dla racjonalnego zakupu specjalnie surowca należy wykonać bardzo wiele analiz celem stwierdzenia wydajności, laboratorja fabryczne muszą być usprawnione, co się wiąże z tayloryzacją laboratorjum. Wobec wielkiej wagi tego zagadnienia Sekcja Chemiczna przy Instytucie Naukowej Organizacji zajęła się tą sprawą i dzięki jej staraniom wygłoszone zostały następujące referaty: inż. Maciej Mączyński: Tayloryzacja laboratorjów chemicznych[6]) inż. Jerzy Pfanhauser: O tayloryzacji laboratorjów chemicznych[7]), inż. Wojciech Olpiński[8]): Z zagadnień naukowej organizacji laboratorjów chemicznych.

Odsyłamy przeto słuchaczy do powyższych prac. Zaznaczamy tylko, że laboratorjum fabryczne, o ile chodzi o badanie surowców i materjałów pędnych i pomocniczych musi tak być zorganizowane, aby wszelkie analizy mogły być wykonane szybko, aby umożliwiły nam natychmiastową kontrolę zakupu. W badaniach tych mniej chodzi o ścisłość, nie są to bowiem dociekania badawcze, dlatego też należy stosować ułatwione metody, oraz aparaturę tak ustawioną, aby wszelkie manipulacje były ułatwione, a tam gdzie to tylko jest możliwe należy wprowadzić samoczynną analizę, jak to ma miejsce w analizatorach gazów spalinowych.

Znaczną pomocą przy zakupie jest normalizacja, którą jednakże z braku miejsca zająć się nie możemy.

Jak widzimy jeden tylko dział surowców

[2]) Przegląd Organizacji Nr. 2 (1928).
[3]) Przemysł Chem. Nr. **13**. 473 (1929).
[4]) Przegląd Organizacji Nr. 11 (1932).
[5]) Patrz artykuł nasz Harmonizacja aparatury w przemyśle chemicznym. Przegląd Organizacji Nr. 6 (1929).
[6]) Przemysł Chem. **15** 224, (1931).
[7]) Przegląd Organizacji 292. (1931).
[8]) Przegląd Organizacji 53, (1932).

i materjałów pomocniczych ujęty pod kątem widzenia racjonalnej gospodarki dać może inżynierowi chemikowi bardzo szeroki zakres działalności i pozwoli mu zmniejszyć w sposób wydajny marnotrawstwo przy zakupie.

Sprawą robocizny interesowano się specjalnie w Stanach Zjednoczonych Ameryki Północnej. Kolosalne znaczenie jakie Amerykanie przypisują oszczędności czasu, wypływa z następujących słów Gilbreth'a:

,,Profesor Nathaniel Southgate Shaler zadziwił świat zwracając uwagę na straty wprost fantastyczne wywołane przez deszcze, które porywają żyzną część gleb rolnych i przenoszą do strumieni rzek i morza, gdzie oczywista bezpowrotnie giną''. Dzieło profesora Shalera ,,Człowiek i Ziemia'' było powodem zwołania specjalnego kongresu w Waszyngtonie dla zajęcia się sprawą tych strat i obmyślenia środków zaradczych. Jakkolwiek dane prof. Shalera są ścisłe i nie podlegają najmniejszej wątpliwości, jakkolwiek strata terenów, pochłoniętych przez morze jest powolną i stałą klęską narodów jednakże, twierdzi Gilbreth, jest ona nieznaczna, jeżeli ją porównać ze stratą, wywołaną rok rocznie przez zbędne ruchy naszych robotników.

Wskażmy robotnikom na dobrodziejstwa jakieby wpłynęły dzięki studjom ruchów na zwyżkę zarobków, obok których koszty dla zatrzymania terenów, pędzących do morza i koszty transportów, celem ich przewiezienia maleją do minimum.

Studja ruchów po za tem dałyby kolosalne wartości, bardziej niż dostateczne dla rozwiązania wodnej potęgi kraju, dla zbudowania i uruchomienia dostatecznej ilości maszyn aerodynamicznych, zdolnych do dostarczania ciepła, światła i wszystkich rodzajów energji, niezbędnych ludzkości''.

To dążenie do zmniejszenia kosztów robocizny drogą studjów ruchu i chronometrażu stanowiące istotę pierwotnego tayloryzmu stanie się zrozumiałe jeżeli uwzględnimy fakt, że w przemyśle mechanicznym (Taylor był mechanikiem) lwią część kosztów stanowi robocizna. O ile chodzi o przemysł chemiczny, to jak już wzmiankowaliśmy, przeważają koszty surowca, jednakże i sprawa robocizny odgrywa znaczną rolę, jeżeli nie ze względu na koszty, które nie są stosunkowo znaczne, to ze względu na racjonalne wykorzystanie surowca, pary i maszyn. Sprawa należytej organizacji robocizny jest niesłychanie ważna. Po za tem musimy tu poruszyć bardzo ważną dla inżyniera chemika sprawę, a mianowicie, że należyta organizacja robocizny w przemyśle chemicznym wymaga znacznych wiadomości, ponieważ wchodzą w grę procesy chemiczne, fizyczne i termiczne i nieodpowiedni robotnicy mogą narazić fabrykację na znaczne straty, jeżeli np. robotnik, otrzymujący 1 zł. za 1 *godz* dozoruje maszynę, której koszty wynoszą zł. 5 za godzinę (oprocentowanie, amortyzacja i t. d.) i zamiast wykonać daną pracę na maszynie w 1 *godz*, wykona ją w 1½ *godz* to strata z tego powodu wyniesie nie 50 gr. lecz 250 plus 50 gr. t. j. zł. 3. Jeżeli pracuje nad produktem, którego wartość materjałowa wynosi zł. 45 i wskutek niedbalstwa popsuje go, to stracimy dziennie zamiast zł. 8 zł. 53 (zł. 8 plus zł. 45).

Jeżeli uwzględnimy to, że sprawa płac robotniczych jest jednym z najważniejszych problematów doby obecnej, od poziomu płac bowiem zależy w znacznym stopniu równowaga między produkcją i konsumcją, stanie się jasnem, że inżynier chemik, o ile ma odegrać rolę pierwszorzędną przy produkcji, musi się dokładnie wtajemniczyć w sprawę teorji i systemów płac, gdyż jest sprawą jasną, że jedynie dostatecznie zarabiający pracownik może być konsumentem dla produkcji przemysłowej i zwiększyć pojemność rynku. Racjonalna organizacja pozwala na połączenie wysokich płac z obniżką kosztów własnych, gdyż drogą zwiększenia wydajności koszt jednostki się znacznie zmniejsza. Jeden przykład wystarczy w zupełności.

Wyobraźmy sobie, że dla wyprodukowania jednego artykułu w ilości 10 000 *kg* koszty surowca wynoszą 5 000 zł. robocizny 2 000 zł. i koszty ogólne 3 000 zł. (koszty zarządu, administracji, oprocentowania kapitału, amortyzacja, prowizje, oświetlenie, ogrzewanie i t. p.) czyli razem 10 000 zł., koszt przeto 1 *kg* wyniesie 1 zł. Aparatura przytem nie jest w zupełności wykorzystaną i moglibyśmy zwiększyć produkcję o 50% gdyby zwiększyć wydajność pracy o 50%. Jeżeli dzięki systemowi premjowemu zwiększymy wydajność o 50%, wypłacając robotnikom nawet całkowitą premję, to przy kosztach surowca 7 500 zł. robocizny 3 000 zł. i kosztach ogólnych 2 000 zł. (koszty ogólne się w danym wypadku nie zmienią, ponieważ koszty zarządu, administracji, oprocentowania i t. p. pozostają bez zmiany) koszty własne wyniosą 12 500 zł. przy produkcji 15 000 *kg* koszt przeto 1 *kg* wyniesie 83,3 gr, obniży się więc o blisko 17 gr, mimo zwiększenia zarobków robotników o 50%. Racjonalne przeto rozwiązanie sprawy robocizny jest sprawą wielkiej wagi z punktu widzenia nauki kierownictwa, jednym z celów której jest uzgodnienie kapitału i pracy, oraz zastąpienie walki klasowej skoordynowaną współpracą.

Ze względu na ważność tematu ekonomiści wytworzyli różne teorje płac. Do najstarszych należy teorja minimum egzystencji, następnie teorja wydajności, przyjęta w Stanach Zjednoczonych, którą uważać należy za jedynie sprawiedliwą. Istnieją jeszcze inne teorje, jak teorja funduszu płac, teorja prawa na pozo-

stałość, teorja objektu handlowego i t. p. Płace bywają dniówkowe, akordowe t. j. od sztuki, lub też nowoczesne z zachętą. Nowoczesne systemy płac opierają się na wydajności, którą określa się drogą pomiarów czasu, niezbędnego do wykonania danej pracy, przyczem dzięki studjom ruchu (głównie Gilbretha) wyeliminowane zostały ruchy zbędne.

Dla uzyskania znacznej wydajnośc, niedość jest ustalić drogą pomiarów czas niezbędny do wykonania danej pracy, lecz dążyć należy do jej ułatwienia. Dążyć przeto przedewszystkiem musimy do stworzenia warunków ułatwiających zwiększenie wydajności. Rozpatrzmy przeto, jakie czynniki wywrzeć mogą wpływ na zwiększenie wydajności. Czynników tych jest bardzo wiele, lecz rozbić je możemy na 5 grup: 1) otoczenie, 2) techniczny przebieg pracy, 3) warunki życia, 4) człowiek, 5) przebieg ludzkiej pracy.

Każda z tych grup obejmuje szereg czynników, np. grupa pierwsza: przestrzeń, światło powietrze, temperaturę, wilgotność; grupa druga: surowiec, energję, narzędzia, maszyny, system, bezpieczeństwo; grupa trzecia: wpływ różnych okresów, czas pracy i odpoczynek, płace, potrzeby, zdrowie, odżywianie, sposób życia, stosunki domowe, mieszkanie, ubiór, czynniki społeczne i t. d. grupa czwarta: wolę osobistą, nastawienie woli, nastrój, właściwości moralne, fizyczne, umysłowe, wytrwałość, doświadczenie, wykształcenie, wyszkolenie i t. d. grupa piąta: chęć do pracy, pracę jednostkową i masową, zastanowienie, celowość pracy, stanowisko, przebieg pracy, przeszkody i t. d.

Trzy pierwsze grupy (otoczenie, techniczny przebieg pracy i warunki życia) przedstawiają wymagania wstępne, dwie ostatnie (człowiek i przebieg ludzkiej pracy) wymagania pracy. Wszystkie te czynniki zapewnić mogą wydajność pracy, która łącznie z odpowiedniem kierownictwem i dozorem zapewnić może bezpieczeństwo pracy, zdrową gospodarkę przemysłową i społeczną oraz dobrobyt narodowy.

Wróćmy obecnie do systemów płac. Otóż przedewszystkiem zaznaczyć musimy, że powodzenie każdego systemu jest w wysokim stopniu zależne od odpowiedniego obchodzenia się z nim. Żaden system nawet w szczegółach doskonale opracowany, jeżeli nie jest właściwie zastosowany, nie da oczekiwanych korzyści. Najczęściej stosowanym systemem jest dniówkowy. Przy tym systemie robotnik otrzymuje określoną płacę za godzinę czy dniówkę, bez względu na ilość i jakość pracy, na co baczyć muszą dozorcy i majstrowie. Wysokość płac, a raczej stawki zależne są od tego, czy praca wymaga robotników wykwalifikowanych, czy też niewykwalifikowanych. Jasną jest rzeczą, że jeżeli przedsiębiorca przeprowadzi odpowiednią selekcję robotników, zastosuje najlepsze maszyny, to przy odpowiednich majstrach uda mu się zwiększyć wydajność, w przeciwnym razie będzie ona niska. Z praktyki można wyprowadzić zasadę, że połowa roboty zostaje zmarnowana z powodu nieprzygotowania pracy, tak, że robotnik czeka na materjał, wskutek zbyt wolnego tempa pracy, niezdolności do danej pracy, lenistwa, niedoświadczenia, niesharmonizowanej aparatury i t. p. Dążyć należy przeto do wprowadzenia systemu premjowego, opartego na studjach czasu i ruchów. Zwrócić jednak musimy uwagę na to, że premjowy system, o ile ma być celowy, musi 1) pozwolić robotnikowi zarobić więcej, niż przy systemach dawnych, 2) być zrozumiały dla robotników i oparty na wzajemnem zaufaniu, 3) wywoływać wśród rzeszy robotniczej świadomość wyższości danego systemu i umożliwić natychmiastowy dodatek do płacy zasadniczej, 4) nie mieć charakteru filantropijnego, 5) osoby, opracowujące dany system, muszą być gruntownie obeznane ze wszystkiemi okolicznościami, związanemi z obliczaniem płac i wielkością premji, 6) pożądane byłoby, aby i robotnicy brali udział w opracowaniu danego systemu, 7) system odpowiadać musi pewnym koniecznościom i usprawiedliwiać słuszne objekcje ze strony robotników.

Powodzenie każdego systemu jest w wysokim stopniu zależne od odpowiedniego obchodzenia się z nim. Żaden system nawet w szczegółach doskonale opracowany, jeżeli nie jest właściwie zastosowany, nie da oczekiwanych korzyści.

Wróćmy do systemu dniówkowego. System ten mimo swych stron ujemnych, musi być stosowany: 1) tam, gdzie chodzi o wyjątkowo precyzyjną robotę, 2) tam gdzie wskutek częstych zmian trudno ująć czas pracy, 3) w przemyśle chemicznym, gdzie czas pracy uzależniony jest od aparatury, od procesów chemicznych i t. p. 4) przy dozorze. Jednakże i w powyższych wypadkach istnieje zawsze możliwość wynagradzania za sumienną i dokładną pracę.

System akordowy. System akordowy rozwinął się w XIX wieku z chwilą powstania wielkiego przemysłu i wraz z tem podziału pracy oraz produkcji masowej, jakkolwiek nie brak dowodów, świadczących o istnieniu systemu akordowego nawet w czasach starożytnych. Naprzykład w Chaldei płacono robotnikom za pracę przy wykopaniu kanałów określoną ilość zboża; dowodem dokonanego najmu było wypłacenie należności zgóry. W Egipcie jak świadczą papirusy z czasów Ptolemeuszów, prace meljoracyjne i kanalizacyjne na wybrzeżach Nilu oddawane były

przedsiębiorcom na akord, przyczem stawki za określoną ilość wykopanej ziemi ustalane były przez władze państwowe. W Grecji nie znajdujemy dowodów, świadczących o istnieniu akordu, natomiast w Rzymie spotykamy się z akordem za czasów Dioklecjana, który w r. 301 dla zwalczania drożyzny ustalił stawkę, tak dla różnych artykułów codziennej potrzeby, jak i płac za roboty kowalskie, szlifierskie, pozłotnicze i t. p., a nawet, jak twierdzi prof. Mommsen, strycharzom również płacono od sztuki za wyrób cegieł.

W średnich wiekach spotykamy się z systemem akordowym w Niemczech jedynie w górnictwie w wieku XII i bednarstwie w miastach hanzeatyckich, przeważnie jednak płace były czasowe.

System akordowy jest dogodny dla przedsiębiorcy, pozwala mu bowiem określić koszt wykonania pewnej pracy, robotnikowi zaś zapewnia większy zarobek, o ile wykona daną pracę w krótszym czasie. System ten byłby jednak względnie dobry o tyle, o ile przedsiębiorca, co się często zdarza nie dążyłby do zredukowania akordu, t. j. takiego obliczenia płacy od sztuki, aby robotnik nie wiele więcej mógł zarobić, niż przy dniówce. W krótkim czasie robotnik zorjentuje się i doszedłszy do przekonania, że wysiłek nic mu nie daje, postara się zmniejszyć tempo swej pracy,

Akord bez określenia normy i umożliwienia robotnikowi większego zarobku jest pozbawiony wartości. Emerson twierdzi, że wadą płacy akordowej jest to, że probuje rozwiązać zapomocą zwykłej zasady wysiłku szereg zadań, które mogą być rozwiązane jedynie przez zastosowanie zasad wydajności.

Płace akordowe opierają się na nieprawidłowej i błędnej zasadzie, są środkiem zbyt pierwotnym, aby stale odpowiadały zmiennym warunkom. Czas potrzebny do wykonania pewnej pracy waha się zależnie od ogólnych warunków zarządzania, od stanu maszyny, od jakości i doskonałości narzędzi, od twardości materjału, od ilości produkowanych jednostek i wreszcie od doświadczenia, siły i wprawy wykonawców.

System akordowy jest dopuszczalny — i to z dużem zastrzeżeniem — tylko wtedy, gdy wszystkie warunki są dostosowane, płaca jest oparta na czasie, starannie, naukowo i bezstronnie obliczonym i jeżeli zagwarantowana jest płaca za godzinę w razie, gdyby zarobek z jakiegoś nieprzewidzianego powodu okazał się zbyt niski.

System premjowy. Pierwszy ten z nowoczesnych systemów zachęty został opracowany przez J. A. Halsey'a w czasie gdy był kierownikiem Stand Drill—Co. w Sherbrooke w Kanadzie. Przy systemie tym robotnikom zapewnia się płacę dniówkową, oraz pozostawia swobodę przyjęcia, lub nieprzyjęcia systemu premjowego.

Czas wzorcowy przy systemie tym określony został nie na podstawie studjów ruchu i chronometrażu, ale empirycznie na podstawie dawniejszych obserwacyj. Dlatego też normy Halsey'a jako empiryczne są za niskie stanowiąc mniej więcej 60% wzorców, otrzymanych drogą chronometrażu i studjów ruchu.

System Haynesa. System Hasbrouck H. Haynesa znalazł zastosowanie w zakładach przemysłowych, w których sprawność była niska i podlegała wahaniom. System ten gwarantuje płacę czasową t. j. dniówkową i opiera się na konieczności mierzenia uzyskanych sprawności. W zakładach przemysłowych o nieunormowanej jeszcze produkcji i gdzie wysokość sprawności normalnej jest niska, oraz podlega wahaniom, przeznacza się połowę zaoszczędzonego czasu, czyli różnicę między czasem przepisanym a rzeczywistym robotnikowi, z drugiej zaś połowy kierownictwo wypłaca pewną część dozorowi, resztę zaś zatrzymuje sobie; w ten sposób z uzyskanej oszczędności 0,5 otrzymuje robotnik 0,1 dozór, 0,4 przedsiębiorstwo.

Jest to, jak widzimy, modyfikacja systemu Halsey'a. W zakładach z unormowaną wydajnością całkowita oszczędność dzieli się między robotników i dozór (5/6 otrzymuje robotnik, zaś 1/6 dozór). Ustalone na podstawie badań naukowych normy czasu określają się w tak zw. manitach (*man minutes*), czyli roboczo-minutach w przeciwieństwie do zwykłych roboczo-godzin (*man hours*). Manit jest to praca normalna wykonana w ciągu roboczo-minuty. Czas pracy wszystkich robotników wypisuje się w roboczo-minutach, sprawność zaś ich w manitach. O ile manity przekraczają roboczo-minuty, to robotnikom i dozorowi wypłaca się premję. O ile robotnicy muszą czekać na robotę lub materjał, to minutami czekania obciąża się nie robotników, lecz majstrów.

Zapisy uznania lub obciążania wpływają na poprawę dzięki karom lub premjom.

System ten jest podobny do punktowego systemu Bedeaux. Bedeaux przyjmuje za normę pracę wykonaną przez zdolnego robotnika w 1 *min* i nazywa ją punktem B. Stąd 60 B odpowiadać będzie zarówno pewnej ilości sztuk na *min* jak i pewnej ilości operacyj. Premja zostanie przyznana za pracę, która przekracza 60 B na 1 *godz.* Premje dzieli się w stosunku 75% dla robotnika i 25% dla dozoru, a zatem przy 80 B na 1 *godz*, robotnik zarobi 125% płacy zasadniczej. Normy opracowane są przez specjalistów, przyczem dla każdej operacji oblicza się wielkość B.

Jeżeli naprzykład w jednym z oddziałów fabrycznych dobry robotnik wykona 2 sztuki

w przeciągu 1 sekundy, to 120 sztuk odpowiada 60 B. Jeżeli inny robotnik z tego oddziału wykona tylko 100 sztuk, to wydajność godzinna — $\frac{100}{120}$ 60 B = 50 B, o ile zaś wykona 200 sztuk, to wydajność godzinna = = $\frac{200}{120}$ 60 B = 100 B. W innym oddziale, gdzie obliczać należy ilość operacyj i gdzie na podstawie studjów ustalono 10 operacyj na 1 *min* 60 B = 600 operacjom. Dodatnią cechą tego systemu z punktu widzenia kierownictwa jest wprowadzenie jednostki dla porównania sprawności poszczególnych oddziałów. Sprawności zapisuje się osobno codziennie i, o ile są poniżej 60 B, podkreśla się je czerwonym ołówkiem, co łącznie z 25% premją dla dozoru działa pobudzająco na majstrów i wpływa na uzyskanie 80 B na godzinę. System ten jednakże, jak podają Informations Sociales Międzynarodowego Biura Pracy w numerze z dnia 8 sierpnia 1929 r. obudził sprzeciw robotników włoskich, wywołany tem, że wprawdzie płace zasadnicze były ustalone, ale sprawność normalna, odpowiadająca płacy zasadniczej, przyjęta była nie przez obserwację przeciętnych robotników, lecz nadzwyczaj zręcznych, tak, że jak podaje „Il Lavoro Fascista"[9]), po wprowadzeniu systemu Bedeaux robotnicy z trudnością zarabiali zwykłą dniówkę. Podług tegoż pisma płace 2 robotnic w wieku 25 i 35 lat z fabryki metalowej Villar Perosa spadły z 2,35 lirów na 1,70 za godzinę, a nawet przy braku dowozu surowca na 1,30, co byłoby wyłączone w systemie Haynesa, który za brak materjału czyni jedynie odpowiedzialnym dozór. Dzięki niewłaściwemu zastosowaniu systemu Bedeaux działalność Societa Italiana Bedeaux spotkała się z oporem popartym nawet przez autorytety faszystowskie.

Dla charakterystyki dodamy, że po wprowadzeniu do fabryki Ponte a Mariana systemu Bedeaux wybuchł strajk, mimo, że strajki w fabrykach włoskich są zabronione.

Aczkolwiek systemy Haynesa i Bedeaux oparte są również na oszczędności czasu, różnią się jednak od systemów Halsey'a i Rowana tem, że premję oblicza się nie za zaoszczędzenie czasu zadanego, lecz za zwiększenie wydajności pracy, wyrażonej w manitach lub punktach, co znacznie ułatwia zorjentowanie się przez robotników i pozwala na porównanie wydajności poszczególnych oddziałów fabrykacyjnych. Jeżeli jednak zastosowanie systemu Bedeaux spotkało się z tak wielkim sprzeciwem, to jedynie dlatego, że system ten nie posiada zalet systemów Halseya i Rowana, gwarantujących dniówkę do 60% wydajności, lecz przyjmuje za normę wydajność 100% zakładu stayloryzowanego, nie dając przytem podniety w postaci 25% premji (system Taylora) za dotrzymanie czasu. Gdyby nawet przyjąć, że system Bedeaux gwarantuje dniówkę i wypłaca premję w 100% wydajności, co jednak jak widzieliśmy, nie jest zgodne ze sprawozdaniem „Il Lavoro Fascista", to i wówczas system ten nie daje robotnikom tej zachęty, co przytoczone wyżej systemy, ani też, jak się o tem następnie przekonamy, co systemy Taylora, Gantta i t. p.

System Rowana. James Rowan, pragnąc uchronić pracodawcę od przepłacania za robociznę w wypadku, gdy czas pracy był zbyt wysoko oszacowany, opracował system, w którym zarobek godzinny był proporcjonalny do zaoszczędzonego czasu. Jeżeli, naprzykład, robotnik skróci czas naznaczony o 10%, to jego zarobek godzinny podniesie się o 10%, gdy skróci go o 20%, to podniesie się o 20%, gdyby zatem, wyrażając się teoretycznie, wykonał robotę momentalnie to i wówczas mógłby najwyżej zarobić podwójną stawkę godzinną.

System Taylora. System dyferencjalny opracowany został przez właściwego twórcę naukowej organizacji w 1884 r., W. F. Taylora. Taylor doszedł do przekonania, że niskie płace niezawsze oznaczają niskie koszty, że raczej wyższa stawka bardziej sprzyjać będzie niskim kosztom, co da się osiągnąć przez ustalenie pracy dziennej drogą naukową studjów ruchu.

Taylor był też zdania, że niezdolni robotnicy powinni być karani, zdolni zaś wynagradzani. Pewną bezwzględność tego systemu tłómaczyć należy tem, że Taylor, będąc genjalnym technikiem, nie był psychofizjologiem, nie liczył się przeto z faktem, że nie wystarczy tylko drogą chronometrażu określić poszczególne fazy pracy, eliminować zbędne ruchy i podsumować całkowity czas dla danej pracy, ale liczyć się trzeba z indywidualnością robotnika. Jeżeli naprzykład, pewna praca wymaga częstego podnoszenia się i opuszczania, to łatwiej wykonają ją robotnicy niscy, praca zaś wymagająca wyrzucenia przedmiotu na znaczną odległość, powinna być wykonywana przez robotników wysokich.

Jeżeli zdolności człowieka do wysiłku porównamy z kapitałem, a pracę z odsetkami, to jasnem jest, że tylko wtenczas gospodarka będzie racjonalną, gdy posiłkować się będziemy odsetkami, nie naruszając kapitału. Abstrahując przeto od względów humanitarnych, należy zapomocą bezwzględnego oszczędzania zdrowia i sił robotnika dążyć do podniesienia wydajności, czynniki zaś oddziaływające ujemnie przerzucić na maszyny.

System Merricka różni się od systemu

[9]) z 1.VII 1929.

Taylora tem, że zamiast zwyżki 1 stopniowej wprowadza dla zachęty 2 stopnie (każdy z tych stopni stanowi 10% zwyżkę zasadniczej płacy za 1 sztukę).

System Gantta. Systemy płac Taylora i Merrick'a, zawierające znaczną podnietę, są możliwe jednak tylko dla wyborowych pracowników, dla zwykłych zaś wywołałyby podobne sprzeciwy, jak przy niefortunnem zastosowaniu skądinąd dobrego systemu Bedeaux. Z tego też powodu Gantt opracował system, który gwarantując dniówkę, wprowadza przy uzyskaniu sprawności normalnej (100%) zwyżkę 20%. Jest to ostatnie opracowanie systemu Gantta, który kilkakrotnie swój system zmieniał.

Istnieją jeszcze bardzo liczne systemy płac jak naprzykład, Diemera, Rossa, Fickera Emersona, Kneppela, Bigelowa, Parkhursta, Wennerlunda, u nas prof. E. Hauswalda, prof. A. Rotherta. któremi dla braku miejsca nie będziemy się tu zajmować. Nie różnią się one zresztą zbytnio od rozpatrzonych powyżej systemów płac. Dodać musimy, że autorzy zagraniczni, jak prof. H. Le Chatelier, Roe, Lyttle, Going, Sachsenberg, Gilbreth, Thompson, Cambon, Ford i wielu innych, starają się ujmować sprawę płac bardzo popularnie, aby i ci, dla których obcą jest analiza matematyczna, zrozumieli dodatnie strony systemów premjowych. W naszej natomiast literaturze posiadamy bardzo liczne prace o płacach robotniczych, które są raczej traktatami o zastosowaniu rachunku i różniczkowego i całkowego do płac robotniczych i dlatego pozbawione są wszelkiego znaczenia dla praktyków.

Dla stwierdzenia jak się przedstawia sprawa robocizny w Polsce, Sekcja Chemiczna przy Instytucie Naukowej Organizacji opracowała ankietę i jak się okazało 48% fabryk stosuje dniówkę względnie system godzinny, 30% stosuje dniówkę i akord, 12,2% stosuje dniówkę i premję, 3,1% akord i premję, 6,1% wszystkie systemy.

Na zakończenie tego działu musimy podkreślić, że sprawa robocizny i zastosowania najwłaściwszego systemu w przemyśle chemicznym jest rzeczą niesłychanie ważną dla młodego inżyniera-chemika, wymaga bowiem dokładnej znajomości systemu pracy, oceny zdolności robotniczych, zimnej, krwi poczucia sprawiedliwości i tych wszystkich cnót jakie posiadać powinien kierownik w przemyśle, jest przeto doskonałą szkołą, która pozwoli inżynierowi chemikowi na tym niewielkim może odcinku wypróbować swe zdolności organizacyjne i kierownicze.

Rozpatrzmy wreszcie sprawę kosztów ogólnych. O ile sprawa surowca i robocizny postawioną jest racjonalnie, to na zmniejszenie kosztów własnych wpłynąć może jedynie zmniejszenie kosztów ogólnych; koszty surowca i robocizny są mniej więcej proporcjonalne do obrotu (pod obrotem pojmujemy w danym wypadku wartość produkcji), o ile chodzi o generalja, to nawet zmniejszenie produkcji do 0 może zaledwie zmniejszyć koszty ogólne o 20%, ponieważ nawet w razie wstrzymania biegu fabryki niema możności skasowania oprocentowania kapitału ani amortyzacji urządzeń, nie możemy też usunąć administracji, chyba, że mamy zamiar zlikwidować w zupełności zakład przemysłowy. Ze względu na to, że jedną z najpoważniejszych pozycyj w kosztach każdego przedsiębiorstwa są koszty instalacyj, na zmniejszenie rentowności wpływa w sposób znaczny niewyzyskanie aparatury bądź dzięki przerobowi, nieodpowiadającemu zdolności przetwórczej fabryki, bądź też niesharmonizowaniu między sobą aparatury. Jak już wzmiankowaliśmy powyżej, przy częściowem wyzyskaniu fabryki, generalja nie są o wiele mniejsze, niż przy maksymalnej produkcji.

Dążeniem więc musi być całkowite wyzyskanie tak budynków jak i instalacyj, i o ile nie da się to uskutecznić przy danej fabrykacji, dzięki nieodpowiednim konjunkturom rynku, należy dążyć do fabrykacji innych artykułów. Jest bowiem rzeczą zupełnie zrozumiałą, że o ile wykorzystamy tak budynki, jak i aparaturę tylko w 50%, to odpowiadałoby to faktowi istnienia dwóch fabryk pod jednym zarządem, z których jedna byłaby nieczynna i kosztami administracji i instalacji obarczała czynną fabrykę.

Znaczną pomocą dla orjentacji są wykresy Gantt'a[10]) pozwalające nam na stwierdzenie, w jakim stosunku znajduje się produkcja do zdolności przetwórczej. Bardzo ważne są też wykresy, przedstawiające stosunek wartości sprzedanych towarów do wartości produkcji. Wykresy te zmuszają nas do zastanowienia się, jakie powody wpłynęły na te anomalje, czy pozostałości niesprzedanego towaru są tylko sporadyczne, czy też zbyt często się powtarzają i przechodzą w stan chroniczny.

Bardzo wiele czynników składa się na zmniejszenie rentowności zakładów przemysłowych, choćby np. większa lub mniejsza odległość od kopalń węgla, brak wody, znaczna odległość od stacji kolejowej, utrudniająca przywóz surowca i wywóz produktów; jedynem rozwiązaniem wówczas byłoby połączenie kilku fabryk, przetwarzających jednakowe surowce, pod jednym zarządem, co umożliwiłoby racjonalną organizację i wyeliminowanie jednostek nieodpowiednich pod względem technicznym, bądź geograficznym.

[10]) p. Wykresy Gantt'a w przemyśle chemicznym, Przemysł Chem. 12. 647 (1928).

Wystarczą często powierzchowne oględziny jakiegoś zakładu przemysłowego, aby zetknąć się z marnotrawstwem czy to surowca czy też robocizny, lub niewykorzystaniem aparatury. Sprawa harmonizacji aparatury jest obecnie racjonalnie postawiona jedynie w cukrownictwie, lecz dopiero od roku 1890 zwrócono na tę kwestję specjalną uwagę. W pracy znanego w świecie cukrowniczym inż. Feliksa Bogatko p. t. ,,Budowa cukrowni dawniej i obecnie"[11]), znajdujemy następującą uwagę: ,,Mimo ciągłego rozwoju techniki cukrowniczej, cukrownie, budowane do roku 1890, miały prawie wszystkie tę wadę, że maszynerja i aparatura rzadko kiedy do wielkości przerobu była dostosowana".

Jeżeli tak było w cukrownictwie, które ma chlubną tradycję, w żadnym innym bowiem przemyśle tyle naukowo nie pracowano, to w innych dziedzinach przemysłu jest stokroć gorzej, gdyż aparatura bardzo rzadko sobie odpowiada. Większość fabryk budowano bez należycie opracowanego planu, a gdy należało kupić jakąś maszynę czy aparat, to bardzo często kupowano na chybił trafił i o rozmiarach zbyt wielkich lub też zbyt małych. Dla należytego zbadania tej sprawy musimy gruntownie poznać aparaturę, procesy fabrykacyjne i przebieg surowca, który przekształcając się w swym przebiegu, zmienia swą objętość, to zwiększając ją w razie rozpuszczania się w wodzie to zmniejszając przy suszeniu. Od wielkości tych zmian zależna jest i wielkość aparatury.

Celem gruntownego opanowania aparatury danego zakładu przemysłowego, należy opracować jaknajskrupulatniej wszystkie działy fabrykacyjne w ten sposób, aby posiadać absolutnie wszystkie dane techniczne wszystkich bez wyjątku urządzeń technicznych, ułożone w kolejnym porządku wraz z rysunkami technicznemi; najlepiej jednakże ułożyć sobie kartotekę, gdzie na każdej karcie byłyby dane, tyczące się każdego aparatu oddzielnie, a więc data zakupu, firma, koszt aparatu, wszystkie dane techniczne, rysunek, w jakim stanie znajduje się dany aparat, kiedy uskuteczniony był ostatni remont i t. d., jednem słowem, abyśmy, siedząc w biurze byli zupełnie zorjentowani co do całokształtu instalacji danego zakładu przemysłowego. Wskazanem jest też opracować w sposób schematyczny wszystkie komunikacje parowe, oparowe, wodne, wód kondensacyjnych, ściekowe i t. d. najlepiej w różnych kolorach dla zorjentowania się, czy przebieg komunikacji jest racjonalny, czy niema strat wskutek zbyt znacznej odległości centrali parowej od aparatów grzejnych, czy para powrotna jest należycie wyzyskana, czy kondensaty są wykorzystane i t. d.

Posiadając dane techniczne wszystkich stacyj, możemy oczywiście określić zdolność przetwórczą wzorcową. Przetwórczość ta będzie odpowiadała najsłabszej stacji, jeżeli np. w cukrowni baterja dyfuzyjna będzie znacznej pojemności, natomiast stacja defekosaturacyjna będzie odpowiadać 80% stacji dyfuzyjnej, to i dyfuzja może być wykorzystana tylko w 80%. Musimy zwrócić specjalną uwagę na wydajność kotłowni, może się bowiem zdarzyć, że brak pary jest wywołany nie małą wydajnością kotłowni, lecz wadliwą gospodarką cieplną, wskutek czego zbyt wiele pary się marnuje. Jeżeli np. jednocześnie wprowadzamy w ruch zbyt wiele aparatów grzejnych, to natężenie kotła jest znaczne, w następstwie część aparatów odstawiamy, wówczas natężenie kotłów maleje, podczas gdy przy właściwem sharmonizowaniu aparatury, ilość pary wystarczałaby. Należy przeto przedewszystkiem ustalić, jakie jest zapotrzebowanie pary dla poszczególnych stacyj fabrykacyjnych, co nam pozwoli na racjonalną gospodarkę, możemy bowiem w razie, gdy na jednej stacji spadnie zapotrzebowanie, włączyć aparaty wymagające większej ilości pary, aby w ten sposób wyrównać konsumcję pary przez aparaty. O ile jednak okazałoby się, że charakter fabrykacji jest tego rodzaju, że nie da się sharmonizować aparatury grzejnej, aby ilość pary była równa, lecz muszą być silne wahania ciśnienia, to słabe wahania wyrównać potrafią samoczynne regulatory, lub też gdy fabryka nie jest w ruchu ciągłym i kotły zrana nie są jeszcze rozgrzane, para natomiast jest potrzebna, wtedy akumulator pary pomysłu szwedzkiego inżyniera Ruthsa dać może dobre rezultaty, służąc rezerwą dla wypełnienia braku pary.

Posiadając dokładne dane wydajności poszczególnych stacyj możemy zbadać, czy są między sobą sharmonizowane.

Na marnotrawstwo pary wpływa 1) zbyt znaczna odległość kotłowni od aparatów grzejnych, 2) wadliwa izolacja przewodów parowych, 3) nieodpowiednie garnczki kondensacyjne przy aparatach grzejnych, 4) nienależyte wykorzystanie pary odlotowej i wód kondensacyjnych, 5) niesharmonizowanie aparatów grzejnych, 6) kamień kotłowy i zanieczyszczone kanały.

Kwestja harmonizacji aparatury jest sprawą niesłychanej wagi, pozwala bowiem na ustalenie zdolności przetwórczej, która oczywista odpowiadać będzie najsłabszej stacji, w myśl prawa minimum Liebiga, które głosi, że działalność organizmu odpowiada nie najsilniejszemu, lecz najsłabszemu swojemu członowi. Harmonizacja aparatury będzie jednakże nie dostateczną, o ile cyrku-

---

[11]) Książka ku upamiętnieniu stulecia Cukrownictwa Polskiego, Gazeta Cukrownicza, Warszawa, 3 września 1927 r.

lacja znacznych ilości materjału nie pójdzie po linji najkrótszej przy najbardziej racjonalnem zużyciu energji związanej z tym przebiegiem. Materjał przebiegający przez fabrykę znajduje się w postaci stałej lub ciekłej, często w stanie stałym i ciekłym. O ile chodzi o materjał w postaci stałej, to w grę wchodzą ciężar i charakter materjału: inaczej przenosić należy ciała lekkie, inaczej ciężkie, inaczej w kawałkach, inaczej w stanie sypkim, inaczej znów, o ile są żrące. Dla przenoszenia tych ciał istnieją różne urządzenia transportowe, jako to podnośniki kubełkowe, śruby Archimedesa, przenośniki klepkowe, oraz transportery w formie pasów bez końca i t. p. Wzmiankowane powyżej urządzenia transportowe, które bądź przenoszą materjał w kierunku poziomym, pionowym czy skośnym, aby sprostały swemu zadaniu, muszą być tak skonstruowane, aby były ściśle przystosowane do materjału, który przenoszą, aby nie pochłaniały zbyt wiele energji, przenosiły materjał po najkrótszej drodze, były łatwe do obsługi i umożliwiały wszelki remont i co najważniejsze szybkie zastąpienie części zamiennych. Ostatnio coraz bardziej znajdują zastosowanie pasy bez końca, inaczej conweyory, ze względu na łatwiejsze naładowanie i wyładowanie, niewielką obsługę i mniejsze zużycie energji mechanicznej.

Tyle w sprawie przenoszenia ciał stałych, o ile zaś chodzi o przenoszenie ciał ciekłych lub gazów, są to wprawdzie sprawy dobrze znane naszym chemikom, jednakże i tu zwrócić musimy uwagę na znaczne straty energji, wywołane wskutek np. zbyt ciasnych przewodów, zbyt wielkiej ilości kolan, które przeciążają pompy. Sprawy jednakże przebiegu nie dadzą się racjonalnie rozwiązać, o ile maszyny i aparaty nie będą w ten sposób ustawione, aby umożliwiły szybki i ekonomiczny przebieg materjału. Bardzo często stosujemy pompy w nadmiernej ilości tylko dlatego, że rezerwoary są nieumiejętnie rozstawione i gdzie właściwe ustawienie rezerwoarów pozwoliłoby na zejście płynów własnym spadkiem z aparatu do aparatu. Widzimy z tego, że sprawa racjonalnego rozstawienia aparatów i maszyn szczególnie ciężkich, gdzie koniecznem jest ustawienie tychże na silnych fundamentach lub mocnej konstrukcji żelaznej, czy żelbetonowej, jest niesłychanie ważną sprawą i dlatego należy przed ustawieniem aparatury zgóry wystudjować starannie miejsce ustawienia. Zresztą da się to wykonać tanim kosztem, wystarczy mianowicie wyciąć sobie z twardego kartonu sylwetki maszyn i przesuwać je po planie fabryki tak długo, póki nie znajdziemy właściwej pozycji[12]). Można też zastosować szpilki z kolorowemi główkami, oznaczającemi miejsca pracy i połączyć je kolorowemi nićmi, oznaczającemi przebieg materjału, co ułatwia nam mierzenie odległości. Jednakże poziome ustalenie odległości nie jest dostateczne, ponieważ ważne jest i pionowe rozmieszczenie aparatów i maszyn. W Ameryce w tym celu budują nawet modele budynków wysokości ok. 1½ metra. Znacznem oczywista ułatwieniem jest budować fabryki nie w postaci licznych pięter rozdzielonych na sale, lecz obszernych hal, pozwalających tak na racjonalne rozmieszczenie aparatów i maszyn jak i na kontrolę przebiegu.

Tyle w sprawie harmonizacji aparatury. Samo sharmonizowanie aparatury nie będzie dostateczne, o ile nie będą sharmonizowane czynności. Jedynie praca wgedług harmonogramów potrafi usunąć brak systematyczności, zbyt długie i kosztowne przerwy, jak i również zależność od wyszkolonych, lecz jednostronnych majstrów. Nie będziemy mówili o samych zasadach harmonizacji i harmonogramów, znanych z prac ś. p. prof. Adamieckiego, idzie mi w danym wypadku tylko o zastosowanie harmonogramów w przemyśle chemicznym. Harmonogram można stosować w przemyśle o masowej produkcji, opartej na nielicznych surowcach. Zastosowanie harmonogramów do wyrobu licznych preparatów farmaceutycznych jest prawie niepodobieństwem, aczkolwiek, jak się sami przekonaliśmy, i tam wiele również można zrobić drogą sharmonizowania poszczególnych czynności. Pozwolimy sobie przedstawić czytelnikom jeden z harmonogramów, zastosowany już od kilkunastu lat przy fabrykacji kleju kostnego, ostatnio zaś przy fabrykacji kleju skórnego. Dla wyjaśnienia zmuszeni jesteśmy przedstawić choćby w zarysie prace, odbywające się na baterji dyfuzyjnej.

Kości odtłuszczone benzyną po wypolerowaniu w bębnach dla usunięcia mechanicznych zanieczyszczeń, zostają poddane maceracji w wodzie nasyconej kwasem siarkowym, poczem już w baterji, złożonej z autoklawów następuje wyciąganie kleju z kości. Autoklawy, w których odbywa się odklejenie, są to cylindry z blachy żelaznej, wytrzymujące ciśnienie czterech atmosfer, połączone zapomocą komunikacyj rurowych w baterję, tak, że autoklaw pierwszy łączy się z drugim, drugi z trzecim i t. d., ostatni zaś z pierwszym. Para wchodzi do każdego autoklawu bądź z dołu, bądź z góry przy pomocy rakiety. Woda gorąca i roztwory klejowe wchodzą zawsze górą, wypływ zaś płynów odbywa się u dołu, blisko pokrywy dolnej. W górnej części autoklawu znajduje się właz do ładowania kości, dolnym zaś włazem następuje wyładowanie. W górnej części autoklawu znajdują się rów-

[12]) Por. J. P. Lugrin: „Czy należy dążyć do racjonalizacji przemysłu chemicznego?" Przegląd Organizacji Nr. 10 i 11 (1931).

nież manometr dla określenia ciśnień, wentyl bezpieczeństwa, termometr oraz komunikacja do wypuszczenia pary. Praca na baterji z autoklawów jest następująca. Po naładowaniu kośćmi pierwszego autoklawu zamykamy właz górny i wpuszczamy parę w celu zamiany organicznych części kości na osseinę, która dopiero pod wpływem pary o 106^0, działającej w ciągu pewnego okresu, przechodzi w klej. Po pewnym czasie wypuszcza się parę i wpuszcza gorącą wodę, która rozpuszcza przekształconą osseinę — i w ten sposób otrzymujemy roztwór kleju. Podczas działania gorącej wody drugi autoklaw, naładowany kośćmi, znajduje się pod ciśnieniem i po wyługowaniu kości gorącą wodą z pierwszego autoklawu przepycha się roztwór klejowy do drugiego autoklawu, na kości zaś pierwszego autoklawu daje się drugą parę. W ten sposób na każdy autoklaw działamy kolejno parą, oraz gorącemi roztworami kleju; roztwory klejowe, przechodząc z autoklawu do autoklawu, gęstnieją coraz bardziej, aż wreszcie w postaci tak zwanej zupy wychodzą z autoklawu i poddane zostają podgęszczeniu w próżniowych aparatach. W chwili rozpoczęcia pracy na baterji zupy są rzadkie, lecz już po 24 godzinach roztwory, tłoczone z autoklawu do autoklawu gęstnieją tak, że na świeże kości działa się najgęstszemi roztworami; w ten sposób otrzymujemy gęste zupy, najbardziej wyługowane zaś kości otrzymują świeżą, gorące wodę. Jak widzimy praca na baterji autoklawów jest niezmiernie skomplikowana, mamy tu bowiem do czynienia z ładowaniem, parzeniem, ługowaniem, przepychanie roztworów z jednego autoklawu do drugiego, z odciąganiem stężonych roztworów czyli tak zwanych zup, z wyładowaniem. Następnie w grę wchodzą większe lub mniejsze ilości parzeń i ługowań,jak również ilość zup na dobę zależy od tego, czy ilość przerobionych autoklawów odpowiada ilości autoklawów w baterji, czy też jest większa lub mniejsza. Tak skomplikowanej manipulacji niepodobna byłoby uskutecznić bez harmonogramów i jeżeli trafi się wreszcie majster, który po wielu latach pracy opanuje dany system pracy, to z chwilą kiedy okaże się konieczna najmniejsza zmiana, traci głowę i nie jest w możności w nowych warunkach pracować, stąd też pochodzi niechęć ze strony majstrów ku wszelkim zmianom i ulepszeniom.

Dla orjentacji przedstawimy pracę według harmonogramu na baterji z 6 autoklawów (rycina 1). Na harmonogramie kwadraciki oznaczone P_1 P_2 P_3 P_4 oznaczają parzenia, W_1 W_2 W_3 W_4 — wodę, Z — zupy, zaczernione kwadraciki ładowanie i wyładowanie. Ponieważ z każdego autoklawu odciągamy 1 zupę, przeto na dobę przerabiamy 6 autoklawów. Przy tym systemie kości w każdym autoklawie poddane zostają 8 parzeniom i 8 ługowaniom, przyczem każde parzenie i każde ługowanie trwa 1 *godz* i 20 *min*. Ładowanie i wyładowanie trwa 2 *godz* i 40 *min;* praca na baterji rozpoczyna się codziennie od godziny 6-ej, przytem, w jednakowych warunkach i tak, że na 1 autoklawie ma miejsce pierwsze parzenie, na drugim 8-a woda, na trzecim 7-a para, na czwartym — 5-a woda, na piątym 4-a para, na szóstym 2-ga woda.

1	2	3	4	5	6
P_1	W_8	P_7	W_5	P_4	W_2
Z		W_7	P_6	W_4	P_3
P_2		P_8	W_6	P_5	W_3
W_2	P_1	W_8	P_7	W_5	P_4
P_3	Z		W_7	P_6	W_4
W_3	P_2		P_8	W_6	P_5
P_4	W_2	P_1	W_8	P_7	W_5
W_4	P_3	Z		W_7	P_6
P_5	W_3	P_2		P_8	W_6
W_5	P_4	W_2	P_1	W_8	P_7
P_6	W_4	P_3	Z		W_7
W_6	P_5	W_3	P_2		P_8
P_7	W_5	P_4	W_2	P_1	W_8
W_7	P_6	W_4	P_3	Z	
P_8	W_6	P_5	W_3	P_2	
W_8	P_7	W_5	P_4	W_2	P_1
	W_7	P_6	W_4	P_3	Z
	P_8	W_6	P_5	W_3	P_2

6 7 8 9 10 11 12 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 1 2 3 4 5 6

Rycina 1.

Należy jeszcze dodać, że harmonogramy poza systematycznością w pracy, oszczędnością czasu i kontrolą, mają doniosłe znaczenie dla młodych inżynierów, gdyż układanie harmonogramów wymaga: 1) znajomości sposobów postępowania chemicznego, 2 ścisłych wymiarów aparatów, 3) sharmonizowania ze sobą różnych aparatów, 4) sharmonizowania czynności; praca ta jest doskonałą szkołą opanowania warsztatu i pozwoli na zastąpienie empiryzmu majstrów przez organizację pracy, 5) zbadania czy ruch fabryczny nie jest zahamowany wskutek niewłaściwych urządzeń transportowych, zbyt wielkiej od-

ległości między aparatami, niewłaściwego rozstawienia aparatury i t. p.

Jak już dokładnie wiadomo, naukowa organizacja składa się z 5 faz, któremi są: cel, analiza, plan, wykonanie i kontrola. Otóż niestety, jak słusznie zwracał uwagę prof. K. Adamiecki[13]) ta ostatnia faza uważana jest zwykle i niesłusznie, za mniej ważną. Uwaga ta tem bardziej zasługuje na podkreślenie, że przystępując do sanacji przemysłu krajowego, należy przedewszystkiem poddać dokładnej kontroli stan dotychczasowy danej fabryki, gdyż dopiero po zbadaniu wszystkich stron ujemnych, możemy postawić właściwą diagnozę, która wskaże, jak przystąpić do terapji. Cóż nam np. pomoże najlepiej zorganizowana fabryka, sharmonizowana aparatura, oraz najdokładniej opracowany harmogram, jeżeli nie będzie codziennej skrupulatnej kontroli. Nie mamy tu na myśli kontroli laboratoryjnej, minęły już bowiem te czasy, kiedy lekceważono sobie pracę chemika, zadowalano się próbą na smak czy dotyk. Mamy na myśli kontrolę codzienną wydajności poszczególnych stacyj fabrykacyjnych, oraz kontrolę ruchu i to ujętą pod kątem widzenia naukowej organizacji, a mianowicie o codzienne stwierdzenie stanu, który jest, i porównanie ze stanem, który być powinien t. j. ze stanem wzorcowym, ustalonym przez dokładne zbadanie poszczególnych wzorcowych wydajności poszczególnych stacyj.

Stosowanie wykresów Gantta do określenia wydajności pracy na poszczególnych stacjach pozwala na sanację całego warsztatu fabrycznego. Za pomocą chronometru i dokładnych danych dla różnych poszczególnych aparatów i maszyn danego działu określamy, jak wiadomo, wydajność wzorcową. Oczywista tak samo jak wydajność nie powinna być zbyt mała, nie powinna też przekraczać zdolności przetwórczej, aby nie nastąpiło przeciążenie, i co zatem idzie psucie się przyrządów. Mając taki wzorzec, codziennie kontrolujemy daną stację i wszelkie anomalje zapisujemy w skrócie dla zaoszczędzenia czasu; np. jeżeli dana stacja nie była czynna z powodu braku ludzi piszemy „L", braku surowca „S", remontu „R", braku energji „E" i t. d.

Zamiast wykresów Gantta można dla kontroli zastosować system inż. Gehringa przedstawiony na II międzynarodowym kongresie naukowej organizacji w Brukseli w r. 1925 w referacie p. t. Simple system of controlling time wasted in engineering works (Prosty system kontroli marnotrawstwa czasu w zakładach przemysłowych) przez inż. Płużańskiego.

---

[13]) Przegląd Organizacji 2, z. 5. „Kontrola jako zasada naukowej organizacji".

System ten zastosowany został w zakładach mechanicznych dla kontroli obrabiarek, jednakże uważamy, że z tą samą korzyścią mógłby znaleźć zastosowanie w zakładach chemicznych dla kontroli wydajności poszczególnych stacyj. W systemie tym zamiast wykresów Gantta, poszczególne zmiany wyrażone są w postaci wycinków kół, które podzielone za pomocą promieni na 8 części odpowiadających 8 godzinom. Każda godzina dzieli się na 4 części za pomocą kółek.

W razie przerwy na danej stacji kontroler ołówkiem niebieskim zakreśla pewną ilość kółek w zależności od czasu przerwy, jeżeli np. przerwa trwała 1/2 godziny zakreśla 2 kółka, przy 45 minutach 3 kółka i t. d. przyczem pierwsze kółko przekreśla się kreską, w razie jeżeli przerwa trwała mniej niż 15 minut, to kółko się tylko przekreśla krzyżykiem. I przy tym systemie w sposób analogiczny jak przy wykresach Gantta oznaczamy za pomocą liter przyczyny przerw.

Na kartach kontrolnych wpisujemy codziennie po za nazwą urządzenia jeszcze czas przerwy za całą zmianę z wyszczególnieniem przyczyn. Karty te, przeglądane codziennie przez kierownictwo, pozwalają na odszukanie przyczyn, które wywołały przerwy i co za tem idzie marnotrawstwo czasu i nienależytego wykorzystania aparatury. Nie ulega wątpliwości, że już w krótkim czasie coraz mniej będzie przerw.

Zasługą Gantta było, że zwrócił uwagę na konieczność porównywania istniejących czynników gospodarki fabrycznej z wzorcem, opartym na dokładnych studjach wydajności czy to maszyny, czy pracy ludzkiej, jednem słowem oparł kontrolę przemysłową na porównaniu tego co jest, z tem co być powinno. Dotychczasowe wykresy Descartesa nie pozwoliły na takie porównania, przedstawiały bowiem tylko wahania pewnych czynników bez porównania tychże z pewnym, że się tak wyrażę, idealnym czynnikiem.

Tylko ustalenie wzorca na podstawie ścisłych badań i porównanie z nim stanu rzeczywistego pozwoli nam na zbadanie, jakie są powody anomalij, co znów da nam możność zbliżyć się do wzorca. Nie rozszerzamy się zbytnio nad istotą wykresów Gantta, dodamy tylko, że o ile wykresy Descartesa słusznie porównać możnaby z fotografją, to wykresy Gantta należałoby traktować jako film stale się zmieniający. O ile kontrola przemysłu zapomocą wykresów Gantta jest bezwątpienia wielkim postępem, to słabą stroną tych wykresów, jak wogóle kontroli graficznej jest zależność od ludzi, którzy tak pod względem sprawności, jak poczucia obowiązku i uczciwości nie zawsze stoją na wysokości swego zadania. Okazało się przeto koniecznem zastąpić ludzi przez aparaty samo-

zapisujące o dokładności matematyczno-ścisłej i niezależnej od tych czy innych czynników ludzkich, słusznie się bowiem wyraził słynny Helmholtz, że gdyby mu optyk skonstruował aparat tak mało dokładny jak wzrok ludzki, toby go usunął razem z aparatem. Aparaty kontrolujące i samozapisujące nie są rzeczą nową, w każdej bowiem nowoczesnej kotłowni znajdziemy samozapisujące manometry, analizatory gazowe, paromierze i t. d., w maszynowni tachometry, w suszarni hygrometry samozapisujące, jak również termometry i anemometry.

Istotnym postępem w tej dziedzinie jest zastosowanie aparatów kontrolujących do wszelkich maszyn o ruchu obrotowym lub postępowym. W każdym zakładzie przemysłowym, skoro tylko mamy do czynienia z maszynami, to wiemy doskonale, że prawie nigdy nie są one należycie wyzyskane; przyczyny nienależytego wyzyskania mogą być oczywista różnorodne, jak np. zła kontrola techniczna, psucie się maszyn, co związane jest z koniecznością postoju celem naprawienia uszkodzeń, brak energji mechanicznej, wywołany bądź złym nadzorem nad silnikami, bądź brakiem rezerw silnikowych, zła dostawa surowca i t. p. Znajomość tych przeszkód zmusić musi każdego rozsądnego kierownika do zastanowienia się nad przyczynami kosztownych przerw, celem systematycznego ich usunięcia. Rolę takiego właściwego kontrolera wypełnić potrafi tylko czuły przyrząd, pracujący automatycznie; do takich przyrządów należy autograf. Przyrząd ten może być zastosowany do maszyn tak o ruchu obrotowym jak i postępowym i potrafi określić, w jakim czasie maszyny były w ruchu, z jaką wydajnością lub szybkością w każdej chwili pracowały. Bliższe szczegóły o tym przyrządzie podaliśmy w artykule p. t. „Mechaniczna kontrola w zakładach przemysłowych"[14]).

Mechaniczna kontrola samoczynna pozwala nam stwierdzić, czy dany przyrząd o ruchu obrotowym czy postępowym znajduje się w ruchu czy spoczynku i ustalenie wielkości przerw, co znów pozwala na zbadanie przyczyn tych przerw. W ten sposób posiadamy kontrolę samoczynną takich aparatów i urządzeń jak transportery, mieszadła, pompy, wirówki, płóczki i t. p. urządzenia. Kontrola ta jest jednakże niedostateczna, jeżeli uwzględnimy to, że w przemyśle chemicznym po za urządzeniami mechanicznemi są liczne aparaty, w których odbywają się procesy chemiczne i termiczne, i te muszą być kontrolowane bardzo skrupulatnie. Nie będziemy poruszać tu sprawy bardzo licznych instrumentów mierniczych. W ostatnich czasach praca chemika kontrolującego ruch fabryczny została znacznie ułatwiona dzięki wprowadzeniu przyrządów mierniczych działających na odległość, co pozwala na skupienie wszystkich przyrządów kontrolnych w jednem miejscu.

Stwierdzony za pomocą aparatów mierniczych stan danego procesu fabrykacyjnego regulowany był przez majstra, dozorcę, a nawet zwykłego robotnika. System ten był zawodny, byliśmy bowiem zależni od dobrej lub złej woli pracownika; w wypadku nawet, gdy regulacja była w rękach odpowiedniego pracownika, to i wówczas była często zawodna, gdyż nawet przy zauważeniu pewnej anomalji, regulacja mogła być spóźniona, lub też miało miejsce przeregulowanie. Zresztą jest fizyczną niemożliwością spostrzec każdą anomalję w momencie powstania i znaleźć jej przyczynę, jak również niemożliwe jest zastosowanie środków zaradczych celem natychmiastowego usunięcia przyczyn danego stanu dla uzyskania właściwej pracy i wydajności. Przy samoczynnej regulacji natomiast, w razie tych czy innych zmian, regulator wpływa momentalnie na aparaturę, niezależnie od obsługi ludzkiej, od zmęczenia czy braku uwagi. Dążeniem naszem musi być zastosowanie samoczynnej regulacji do możliwie jaknajwiększej ilości aparatów. Jeżeli uwzględnimy, jaką doniosłą rolę odgrywa kotłownia w przemyśle chemicznym, gdzie większość procesów składa się z procesów cieplnych (dyfuzja, rozpuszczanie, podgęszczanie, krystalizacja, suszenie) stanie się zrozumiałem, że wobec zmienności zapotrzebowania pary na poszczególnych stacjach fabrykacyjnych, konieczna jest przedewszystkiem regulacja w kotłowni, następnie zaś regulacja innych aparatów.

Problem regulacji nie jest sprawą nową, gdyż wszak już twórca maszyny parowej James Watt zastosował do niej regulator i od tego czasu nie ulega już najmniejszej wątpliwości, że nietylko każdy silnik parowy czy spalinowy, lecz nawet turbiny i silniki wodne posiadać muszą samoczynne regulatory, celem przystosowania się do zużycia energji. Jeżeli jednak chodzi o dziedzinę kotłową, to dopiero od niedawna samoczynna regulacja znalazła zastosowanie.

Ostatnio samoczynna regulacja zastosowana została do licznych aparatów grzejnych w przemyśle chemicznym, nie chcąc jednakże zbytnio rozszerzać ram referatu, pozwolę sobie odesłać czytelników do pracy mojej p. t. Kontrola ruchu oraz samoczynna regulacja aparatów w przemyśle chemicznym[15]). gdzie sprawa ta została obszernie ujęta.

W pracy naszej staraliśmy się w miarę możności przedstawić całokształt tych zagadnień, które interesować muszą naszych inżynierów-

[14]) Przegląd Organizacji Nr. 5 (1929).

[15]) Przemysł Chem. **14**. 468 i 485 (1930)

chemików, o ile chcą istotną korzyść przynieść naszemu przemysłowi chemicznemu. Zagadnień tych jest, jak się przekonaliśmy, bardzo wiele, i dla ludzi inicjatywy jest bardzo szerokie pole działalności. Dodać musimy, że bynajmniej nie rościmy sobie pretensji do dokładnego rozwiązania sprawy roli inżyniera-chemika w przemyśle chemicznym, uważamy bowiem, że problemem tym powinny się zainteresować tak nasze uczelnie techniczne, przemysłowcy, jak i związki inżynierów chemików.

Streszczenie

Autor powyższej pracy dowodzi, że słabe wykorzystanie naszych inżynierów-chemików, a nawet poniekąd .niechęć do chemików z wykształceniem akademickiem ze strony naszych przemysłowców, przypisać należy niezupełnemu zrozumieniu swych obowiązków przez naszych inżynierów chemików.

Inżynierowie chemicy, chcący zająć właściwe stanowisko w przemyśle, nie mogą się ograniczać jedynie do roli analityków, tembardziej, że prace chemiczno-analityczne w przemyśle masowym nie odgrywają roli dominującej, lecz winni dążyć do ujęcia całokształtu zakładu przemysłowego i zwiększenia rentowności. Rentowność zakładu przemysłowego chemicznego zależna jest od właściwego zakupu i kontroli surowców, materjałów pomocniczych i pędnych, właściwej organizacji gospodarki cieplnej, racjonalnej organizacji robocizny oraz harmonizacji aparatury i czynności.

Tylko w ten sposób ujęta praca w przemyśle chemicznym pozwoli na zastąpienie empiryzmu majsterskiego przez metody naukowe i przyczyni się do rozwoju naszego rodzimego przemysłu oraz należytego wykorzystania naszych inżynierów chemików.

RÉSUMÉ.

L'auteur de ce mémoire est d'avis que les industriels ont tort d'être mal disposés envers les ingénieurs chimistes. La cause prétendue de ce fait serait celle que nos ingénieurs ne s'appliquent pas suffisamment à l'accomplissement de leurs devoirs.

Les ingénieurs chimistes qui désirent jouer un rôle important dans l'industrie ne doivent pas se contenter du rôle de chimistes-analystes (d'autant plus que dans la grande industrie chimique les travaux analytiques ne jouent pas un rôle prépondérant), il doivent plutôt faire tous les efforts possibles pour pouvoir embrasser l'ensemble du problème de l'établissement dans lequel ils sont occupés et tâcher d'être capables d'augmenter le rendement. Le rendement de l'établissement dépend en premier lieu de l'achat et du contrôle rationnels des matières premières et auxiliaires, de l'organisation du travail, de l'harmonisation de l'activité technique avec celle de l'administration.

Ce n'est qu'un travail ainsi compris qui pourra donner de bons résultats et permettra de remplacer l'empirisme des contre-maîtres par des méthodes scientifiques, et influera avantageusement sur le développement de notres industrie chimique; en même temps nos ingénieurs trouveront plus facilement un emploi correspondant mieux à leur aptitudé.

Doświadczenia nad uszlachetnianiem olejów smarowych drogą selektywnej ekstrakcji

Études sur le raffinage des huiles de graissage au moyen de solvants

Dr. H. BURSTIN

Laboratorjum Rafinerji ,,Galicja" w Drohobyczu

Nadeszło 1 lipca 1834

Selektywna ekstrakcja zaczyna — prawdopodobnie decydująco — zmieniać sposób fabrykacji olejów smarowych. Widzimy to na przykładzie Stanów Zjednoczonych i Kanady, gdzie szereg wielkich rafineryj, stosuje ją w coraz większym zakresie, chcąc na tej drodze uzyskać możliwie szlachetne oleje smarowe. Cały świat rafineryjny bacznie obserwuje rozwój odnośnych sposobów selektywnej ekstrakcji, zwłaszcza z tego powodu, iż nawet w Europie ostatnio wybudowane rafinerje zainstalowały urządzenia stosujące selektywną ekstrakcję do rafinacji olejów smarowych, względnie zamierzają je wprowadzić.

Na czem polega sposób rafinacji olejów smarowych na drodze selektywnej ekstrakcji?

Dotychczas prawie wyłącznie rafinowano oleje smarowe kwasem siarkowym i ziemią odbarwiającą. Odmiennie od tej czysto chemicznej metody, rafinacja środkami ekstrakcyjnemi, jak sama nazwa mówi, polega na wyłącznie fizykalnym sposobie usuwania niepożądanych składników z danego surowca drogą ekstrakcji. Wobec tak zasadniczej różnicy między starą a nową metodą rafinacyjną i coraz większego rozpowszechnienia się tej ostatniej, nic dziwnego, że na niedawnym kongresie naftowym w Londynie (lipiec 1933)

i na dorocznym meetingu American Petroleum Institution w Chicago problem ten stał w ognisku ogólnego zainteresowania.

Pomysł rozdzielenia olejów smarowych na pojedyńcze frakcje przy pomocy rozpuszczalników nie jest właściwie nowy. Jeszcze w r. 1870 Butlerow zwrócił uwagę na selektywną rozpuszczalność węglowodorów w rozmaitych rozpuszczalnikach. Około początku XX wieku Aisinman[1]) i Charyczków[2]) ogłosili prace o frakcjonowanem wytrącaniu olejów smarowych różnemi rozpuszczalnikami. Równocześnie Załoziecki[3]), którego przełomowe prace dziś są niestety zbyt mało doceniane, przeprowadzał podobne prace na Lwowskiej Politechnice.

Jednakże właściwym pionierem metod rafinacji ekstrakcyjnej jest Lazar Edeleanu, który około r. 1907 opracował na skalę techniczną metodę selektywnej rafinacji węglowodorów przy pomocy płynnego SO_2.

Chodziło wówczas przedewszystkiem o odpowiednią rafinację rumuńskiej nafty świetlnej, zawierającej znaczny odsetek aromatycznych i nienasyconych węglowodorów. Zwyczajny sposób rafinacji stężonym kwasem siarkowym nie prowadził do celu, gdyż nie usuwał dostatecznie niepożądanych, źle palących się, ciężkich węglowodorów. Czynił to jednak doskonale płynny SO_2, dający w rezultacie naftę wielce zbliżoną do najlepszej nafty pensylwańskiej. W ostatnich latach okazało się, że płynny SO_2 sam dla siebie, lepiej jeszcze w mieszaninie z benzolem, może z powodzeniem służyć też do rafinacji olejów smarowych.

Porównując działanie rafinacyjne nawet obecnie jeszcze w przeważającej części używanego kwasu siarkowego i rozpuszczalników selektywnych, daje się zauważyć — jak już zaznaczono — zasadnicza różnica. Kwas siarkowy działa chemicznie na rafinowany olej. Niepożądane składniki zostają nieodwracalnie zmienione i dają w rezultacie naogół bezwartościowy kwas odpadkowy.

Przy rafinacji olejów zapomocą selektywnych rozpuszczalników, niepożądane dla pewnych celów smarniczych składniki zostają fizykalnie usunięte i rozpuszczone w czynniku rafinacyjnym, skąd można je zregenerować stuprocentowo w pierwotnym stanie przez oddystylowanie rozpuszczalnika. Metoda taka oczywiście pracuje bez strat surowca olejowego.

Powstaje pytanie, jakie składniki olejowe są pożądane, jakich zaś należy unikać w gotowym rafinowanym oleju smarowym. Wieloletnia praktyka smarnicza wykazała, że dla pewnych celów smarniczych, zwłaszcza do smarowania motorów spalinowych, nadają się najlepiej oleje, pochodzące z rop typu pensylwańskiego. Taka ropa daje oleje smarowe o najniższym ciężarze gatunkowym, co wskazuje na przewagę alifatycznych, nasyconych węglowodorów i małą zawartość naftenowych a zwłaszcza aromatycznych węglowodorów. Ropy typu mieszanego, np. ropa borysławska i bakijska dają oleje średniej wartości, zaś typowo aromatyczne i asfaltowe ropy (Meksyk, Kalifornia, Wenezuela i t. p.) dają najmniej wartościowe oleje smarowe o najwyższym ciężarze gatunkowym.

Nasze wiadomości o dokładnym chemicznym składzie olejów smarowych są jeszcze bardzo nikłe i jesteśmy skazani tylko na ogólne przypuszczenia, oparte na własnościach fizyko-chemicznych. Przyjmuje się ogólnie, że chemiczny charakter frakcji olejowej jest analogiczny do składu frakcji benzynowej, pochodzącej z tej samej ropy. Chemiczny zaś skład benzyny możemy obecnie z dość wielką ścisłością oznaczyć. Również z ciężaru właściwego odnośnej frakcji olejowej można wnioskować o jej chemicznym charakterze. Podczas gdy np. olej automobilowy z ropy pensylwańskiej o wiskozie 15° E przy 50° posiada c. wł. około 0,890, olej z ropy meksykańskiej o tej samej wiskozie ma c. wł. około 0,945. Wskazuje to zupełnie jasno, że olej z ropy meksykańskiej musi być o wiele bogatszy we węglowodory aromatyczne i naftenowe, niż olej z ropy pensylwańskiej.

W handlu światowym dotychczas na ogół uważano oleje automobilowe z ropy pensylwańskiej za lepsze od innych mimo, że opinja ta nie miała ścisłych podstaw naukowych. Jedno wszelako było bezsporne: olej smarowy alifatyczny (z ropy typu pensylwańskiego) ma krzywą wiskozy bardziej płaską, niż oleje typu naftenowego względnie aromatycznego. Jednakże ta różnica w spadku wiskozy nie jest (absolutnie biorąc) taka znaczna i bynajmniej nie dorównuje różnicy spadku wiskozy między olejem mineralnym a np. rycynowym. Wobec tego sam fakt nieznacznie lepszej krzywej wiskozy olejów alifatycznych nie może jeszcze być wystarczający do dania im pierwszeństwa w stosunku do olejów typu aromatyczno-naftenowego.

Dopiero M. Freund[4]) w swojej obszernej, niedawno opublikowanej, pracy wykazał, że oleje pensylwańskie posiadają jeszcze inne cenne własności, przemawiające na ich korzyść, a mianowicie:

1) są bardziej odporne na czynniki utleniające i nie mają skłonności do szlamowania,
2) nie koksują,
3) są mniej lotne.

[1]) Dinglers polyt. J. 44, (1895).
[2]) Chem. Rev. 251, 281, (1903).
[3]) Nafta, 394, (1900).
[4]) Petroleum Z. **29**. z. 40 i 41 (1933).

Poniższa tablica I zawiera zestawienie niektórych wyników otrzymanych przez Freunda, a mianowicie chodzi tu o temperatury wrzenia (przy ciśnieniu 0,1 *mm Hg*) frakcyj, posiadających równą wiskozę a pochodzących z różnych rop.

TABLICA I.

Olej smarowy	Wisk. 50°	Cięż. wł. 15°	Pocz. wrzenia	do 300° dyst.
Pensylw.	15,2° E	0,881	139°	50,0%
Midcontin.	15,3° E	0,940	123°	83,0%

Z tablicy wynika, że oleje ciężkie (w tym wypadku z ropy Midcontinent) są bardziej lotne od olejów lekkich.

Okoliczność, że oleje lekkie (alifatyczne) są mniej lotne od olejów cięższych (naftenowych), musi wpływać na mniejsze ich zużycie w motorach spalinowych. Ten stosunek odparowalności musi jednak też znaleźć swój wyraz w zdolności koksowania oleju w ten sposób, że olej więcej lotny będzie mniej koksował. Zgodnie z tym wnioskiem liczba Conradsona ciężkich olejów jest mniejsza od liczby Conradsona olejów lekkich o tej samej wiskozie. W rzeczywistości jednak mimo to w motorze, smarowanym olejem ciężkim, nie pozostanie mniej koksu, bo na skutek jego lotności trzeba będzie doprowadzić do cylindra większą ilość oleju.

TABLICA II.

Olej smarowy	Cięż. wł. 15° C	Wisk. 50°	Liczba Conradsona
Pensylw.	0,881	11,15° E	0,94
Kaliforn.	0,938	10,96° E	0,44

Dalsze doświadczenia Freunda wskazują na to, że oleje ciężkie łatwiej się utleniają, poczem mają większą już skłonność do koksowania Skoro bowiem sztucznie postarzano wymienione oba oleje przez ogrzewanie ich w ciągu 10-ciu godzin przy 200° w atmosferze tlenu, liczba Conradsona ciężkiego oleju wzrosła wielokrotnie więcej, niż liczba Conradsona oleju lekkiego. Równocześnie olej ciężki wydzielił dużo szlamu koksowego.

TABLICA III.

Olej smarowy	Cięż. wł. 15° C	Wisk. 50°	Wzrost liczby Conrad.	% szlamu
Pensylw.	0,881	11,15	1,72	0,57
Kaliforn.	0,930	10,96	4,05	5,31

Omówione powyżej badania Freunda udowadniają, że lekkie oleje smarowe na ogół posiadają większe walory, niż oleje ciężkie o tej samej wiskozie, zwłaszcza do smarowania motorów spalinowych. Wprawdzie Freund pominął w swojej pracy jedną ważną cechę olejów smarowych, mianowicie zdolność zwilżania (*oiliness*); uczynił to jednak bez wątpienia z uwagi na to, że zdolność zwilżania jest jeszcze pojęciem bardzo nieokreślonem i zamglonem przez szereg niezgodnych ze sobą teoryj. Z pewnych prac amerykańskich[5]) można jednak wnioskować, że również zdolność smarownicza olejów stoi w pewnym (odwrotnym) stosunku do ich ciężkości. Mojem zdaniem jednak kwestja zdolności smarowniczej olejów ma znaczenie tylko przy smarowaniu półpłynnem, które nie wchodzi w rachubę przy pracy motorów wybuchowych, smarowanych zazwyczaj nadmiarem oleju.

Widzieliśmy powyżej, że ciężar właściwy olejów smarowych w odniesieniu do ich wiskozy jest najbardziej charakterystyczną cechą tych olejów, znamionującą w sposób dobitny ich własności chemiczne. W tem przekonaniu amerykańscy chemicy Hill i Coates[6]) wprowadzili t. zw. *viscosity-gravity index*, współczynnik, wyrażający dla pewnego oleju stosunek wiskozy do ciężaru właściwego:

$$a = \frac{10\,G - 1{,}0752 \log (V - 38)}{10 - \log (V - 38)}$$

albo:

$$a = \frac{G - 0{,}24 - 0{,}022 \log (V' - 35{,}5)}{0{,}755}$$

W powyższych równaniach oznacza:

a — współczynnik wiskozy i ciężaru właściwego,

V — wiskozę Saybolta w temperaturze 100° F (37,8° C),

V' — wiskozę Saybolta w temperaturze 210° F (99) C°,

G — ciężar właściwy w temperaturze 60° F (15,5° C).

Na szeregu motorowych i cylindrowych olejów amerykańskich stwierdziłem, że współczynnik wiskoza-ciężar właściwy (a) przy olejach alifatycznych (pensylwańskich) waha się między 0,800 a 0,840. Oleje polskie, jako mieszane alifatyczno-naftenowe, posiadają współczynnik wiskoza-ciężar właściwy od 0,840 do 0,870. Ropy meksykańskie i kalifornijskie dają oleje naftenowo-aromatyczne, które, jak wynika z literatury, posiadają współczynnik ciężar właściwy-wiskoza 0,880 do 0,940 (tablica IV).

Dobre wyniki, otrzymane w praktyce smarowniczej, zwłaszcza przy motorach spalinowych, z olejami pensylwańskiemi, z drugiej strony okoliczność, że na całym świecie nowo dowiercone pokłady ropne dostarczają coraz częściej ciężkich naftenowych rop, a coraz rzadziej ropy typu pensylwańskiego, spowodowały, że liczni chemicy zaczęli się zajmować problemem otrzymania z rop ciężkich olejów smarowych o charakterze alifatycznym. Laboratorja dużych amerykańskich firm naftowych pierwsze zwróciły uwagę na

[5]) Davis, Lapeyrouse, Dean, Oil Gas. J. **30** 42 i 92, (1932).

[6]) Ind. Eng. Chem. **20**. 641, (1928).

TABLICA IV.

	Ciężar wł. 15°	Wisk.° E 37,8° C	Wisk.° E 99° C	Punkt stygn.	Współczynnik wisk. — c. wł.
Polska firma A.					
Olej samochodowy Nr. 1	0,911	9,6	—	— 18 pł.	0,856
„ „ Nr. 2	0,923	31,1	2,37	— 4 „	0,855
„ „ Nr. 3	0,928	30,0	2,30	— 14 „	0,863
„ „ Nr. 4	0,930	—	2,65	— 1 „	0,861
„ „ Nr. 5	0,926	—	2,96	+ 2 „	0,854
„ cylindrowy 240/50	0,945	—	3,00	+ 6 „	0,863
„ „ 280/90	0,948	—	4,50	+ 10 „	0,876
„ „ 300/10	0,936	—	6,00	+ 12 „	0,856
Zagr. firma B. Oddział w Polsce					
Olej samochodowy Nr. 6	0,928	—	2,30	— 3 „	0,863
„ „ Nr. 7	0,933	—	2,88	+ 7 „	0,864
Zagr. firma B. Oddział w Austrji					
Olej samochodowy Nr. 6	0,905	—	2,48	— 10 „	0,831
„ „ Nr. 7	0,908	—	2,86	— 5 „	0,832
Nieznany producent					
Pensylw. olej cylindrowy 280/90	0,898	—	4,40	— 7 „	0,810
„ „ „ 300/310	0,902	—	6,00	— 5 „	0,809

techniczny problem rozdziału olejów na ich składniki alifatyczne i aromatyczno-naftenowe przy pomocy rozpuszczalników. Godzi się nadmienić, że samo laboratorjum firmy Atlantic Refining Comp.[7]) wypróbowało 110 różnych rozpuszczalników na ich zdolność rozkładania węglowodorów ropnych. Amerykanie, przyzwyczajeni do szybkich decyzyj, w krótkim czasie wprowadzili w praktykę wspomnianą przeróbkę olejów mineralnych i w ten sposób powstały duże instalacje fabryczne, stosujące różne rozpuszczalniki selektywne. Używane są między innemi: chlorex, fenol, nitrobenzol, furfurol, akroleina, aldehyd krotonowy i t. d. Poszczególne firmy amerykańskie zgłosiły do patentu stosowanie różnych rozpuszczalników, między innemi też takich, które, jak np. fenole, już oddawna były używane do tego samego celu, o czem następnie zapomniano.

Okazało się bowiem, że już w r. 1922 polski chemik Dr. T. Kuczyński opracował w „Polminie" metodę ekstrakcji olejów mineralnych fenolami i zgłosił ją do patentu[8]). Wówczas jednak odnośny problem jeszcze nie zwracał na siebie uwagi świata naftowego i w ten sposób wynalazek Kuczyńskiego został zapomniany. Na fakt pierwszeństwa Kuczyńskiego w sprawie ekstrakcji olejów mineralnych fenolami zwrócił uwagę Prof. Pilat na kongresie londyńskim w r. 1933[9]).

[7]) Ferris, Birkheimer, Henderson, Ind. Eng. Chem. **23**. 753, (1931).
[8]) Polskie patenty 2695 i 3279.
[9]) Petroleum, **30**. z. 3 (1934).

Inny polski chemik inż. E. Katz, zajmował się kilka lat później odparafinowaniem olejów parafinowych krezolem. Prace te, przeprowadzane w laboratorjum rafinerji w Jaśle, doprowadziły do zgłoszenia i udzielenia polskich patentów 16738 i 16739.

Okoliczność, że ropa borysławska, stanowiąca 80% naszej produkcji ropnej, zawiera węglowodory alifatyczne obok licznych węglowodorów naftenowych i aromatycznych, następnie fakt, że z reszty naszych rop tylko znikoma część ma charakter wybitnie alifatyczny, powoduje, że kwestja fabrykacji olejów smarowych typu pensylwańskiego będzie stanowiła w przyszłości bardzo ważny problem naszych rafinerów. Postanowiłem więc zbadać na kilku przykładach, czy i w jakim stopniu można otrzymać lekkie oleje smarowe z naszych rop. Podane w drugiej części tej publikacji wyniki moich doświadczeń stanowią część większej pracy, która będzie w swoim czasie opublikowana.

Ze względu na stosunkowo niską cenę materjału, możliwość fabrykacji w kraju i łatwość regeneracji, wybrałem surowy krezol jako rozpuszczalnik selektywny. Surowy krezol stanowi produkt masowej fabrykacji naszych koksowni i jest mieszaniną trzech homologów, i wre naogół od 180° do 210° C.

I. Selektywna ekstrakcja dystylatów.

Do badań wstępnych wybrano rafinowany olej smarowy borysławski o wiskozie 10,0° E przy 50°, ciężarze wł. 0,931/15° i punkcie stygn. ± 0°. Olej ten wytrząsano dwa razy

w oddzielaczu przez 30 minut w temperaturze 20⁰. Do każdego wytrząsania użyto po 100% wagowych krezolu i dawano odstać się w temperaturze 5⁰. Po odstaniu się, spuszczano dolną ciemną warstwę i ze złączonych dolnych warstw oddystylowano główną część krezolu bez pary, resztę zaś przegrzaną parą. Jako pozostałość otrzymano 40% wagowych (licząc na olej wyjściowy) czarnego oleju o ciężarze właściwym 0,983, wiskozie 2,8⁰ E przy 100⁰ i stygności — 5⁰. Po zrafinowaniu tego oleju 8%-ami kwasu siarkowego i 6%-ami proszku odbarwiającego otrzymano 35% (licząc na wyjściowy produkt) oleju o ciężarze wł. 0,973, wiskozie 20,4⁰ E przy 50⁰ i stygności —2⁰. Jestto, jak widać, typ oleju smarowego naftenowego.

Z górnej warstwy, zawierającej tylko małą ilość krezolu, otrzymano po oddystylowaniu tegoż bez dodatkowej rafinacji jasny olej smarowy o ciężarze wł. 0,900, wiskozie 7,1⁰ E/50⁰ i punkcie stygnięcia + 4⁰. Poznajemy po stosunkowo niskim ciężarze właściwym charakter alifatyczny tego oleju (olej smarowy pochodzenia borysławskiego o tej samej wiskozie ma ciężar właściwy około 0,925). Stałe węglowodory parafinowe, zawarte w oleju wyjściowym, jako mało rozpuszczalne w krezolu, przeszły oczywiście, również do górnej warstwy, na co wskazuje wyższy punkt stygnięcia oleju.

Otrzymane w ten sposób oleje alifatyczne z powodu stosunkowo wysokiego punktu stygności mają mniejszą wartość; wymagałyby one jeszcze dodatkowego odparafinowania. Wobec tego, chcąc otrzymać odrazu olej alifatyczny niskostygnący, należało wyjść z oleju, pochodzącego z ropy bezparafinowej. Wybrano więc następnie jako materjał wyjściowy dystylat próżniowy, otrzymany z ropy bezparafinowej, o następujących własnościach: c. wł. 0,925, wiskoza 15,2⁰ E/50⁰, punkt stygności — 16⁰. Olej ten traktowano trzy razy 50%-ami krezolu. Następnie oddystylowano z górnej warstwy krezol i odbarwiono 3%-ami proszku Florida. W ten sposób otrzymano 80% (licząc na wyjściowy produkt) jasnego oleju smarowego o wiskozie 10,5⁰E/50⁰, punkcie stygności — 6⁰ i współczynniku ciężar właściwy-wiskoza 0,812. Jak z tego widać, mała ilość parafiny, znajdująca się nawet w tak zwanej bezparafinowej ropie, skoncentrowała się w oczyszczonym oleju, psując jego punkt stygnięcia.

Aczkolwiek istnieją dziś metody techniczne usuwania małych ilości parafin drobnokrystalicznych z ciężkich olejów, operacja taka nie jest wcale tania i łatwa. Wychodząc z tego założenia, postanowiłem opuścić drogę uszlachetnienia olejów tak zwanych bezparafinowych, a zwrócić się ku olejom silnie parafinowym. Takie oleje powinny zawierać po uszlachetnieniu jeszcze więcej parafiny, która da się usunąć przez filtrację normalną.

W tym celu wybrałem ciężki olej parafinowy, pochodzący z dystylacji próżniowej ropy borysławskiej, o następujących własnościach: ciężar właściwy 0,935/15⁰, punkt stygności + 47⁰, wiskoza 3,6⁰ E/100⁰. Sposób ekstrakcji krezolem przeprowadzono analogicznie jak w poprzednich doświadczeniach z tą jednak różnicą, że temperatura wytrząsania wynosiła 50⁰. Po odstaniu się mieszaniny oddzieliła się na górze stała warstwa jasnego oleju parafinowego, a na dole czarna warstwa olejowo-krezolowa. Warstwę parafinową wytrząsano jeszcze dwa razy 50%-ami krezolu. Po oddystylowaniu krezolu otrzymano nareszcie 50% (licząc na produkt wyjściowy) jasnego gaczu parafinowego o następujących własnościach: C. wł. 0,910/15⁰, punkt stygn. + 54⁰, wiskoza 2,2⁰ E/100⁰. Gacz ten rozcieńczono (po uwolnieniu go z krezolu) benzyną średnią, pozostawiono do krystalizacji w temperaturze pokojowej i przesączono przy 20⁰. Przesącz zrekrystalizowano przy — 20⁰ i przesączono przy — 10⁰. Po koncentracji przesączu otrzymano 28% jasnego oleju motorowego o ciężarze wł. 0,905, punkcie zap. 235⁰, punkcie stygnięcia —5⁰ i wiskozie 16⁰ E/50⁰. Niski ciężar właściwy tego oleju wskazuje na to, że węglowodory naftenowe zostały w dużym stopniu usunięte i że charakter oleju już bardzo zbliżony jest do oleju pochodzenia pensylwańskiego. Niestety nie miałem do dyspozycji urządzenia laboratoryjnego do krystalizacji i sączenia przy bardziej niskich temperaturach, co pozwoliłoby otrzymać olej niżej stygnący.

II. Selektywna ekstrakcja pozostałości dystylacyjnych.

Doświadczenie poprzednie wykazało, że z ciężkiego oleju parafinowego, (otrzymanego przez dystylację próżniową borysławskiej ropy) przy pomocy ekstrakcji rozpuszczalnikami selektywnemi i następne dobre odparafinowanie warstwy parafinowej możnaby otrzymać bardzo cenne oleje motorowe o charakterze pensylwańskim. W dalszym ciągu niniejszej pracy wydawało się interesującem i godnem wypróbowania, czy z pozostałości dystylacyjnej polskiej ropy, podobnej do ropy pensylwańskiej, dałby się otrzymać produkt podobny do t. zw. *bright stock*u.

Z naszych surowców ropa grabownicka jest może najbardziej zbliżona chemicznie do rop pensylwańskich. Jako materjał wyjściowy wybrano więc 10%-ową pozostałość ropy grabownickiej, otrzymaną przez dystylację próżniową. Własności tego produktu były: ciężar właściwy 0,945/15⁰, punkt zapłonienia 278⁰, wiskoza 7,8⁰ E/100⁰, punkt stygności + 1⁰. Pozostałość tę traktowano w

temperaturze pokojowej cztery razy krezolem, za każdym razem 50%-ami. Przy wspomnianych ekstrakcjach olej stawał się coraz rzadszy i jaśniejszy. Z otrzymanej warstwy górnej oddystylowano przegrzaną parą zawartą w niej małą ilość krezolu oraz nieco oleju i otrzymano 30% rafinowanego oleju o zielonej fluorescencji, czerwonym kolorze i następujących własnościach: c. wł. 0,908/15°, p. zap. 295°, wiskoza 3,5° E/100° i 29,9°E/50°, p. stygn. + 14. Liczba Conradsona tego oleju cylindrowego wynosiła 1,9 i liczba gudronowa — zero! Fakt, że kwas siarkowy wogóle nie działa na ten olej, zupełnie tak samo jak na pensylwański olej cylindrowy, najlepiej świadczy, że udało się otrzymać produkt o budowie chemicznej zupełnie podobnej do olejów cylindrowych pensylwańskich. Dalszym dowodem jest niski ciężar wł. oleju 0,905, co daje mały *viscosity-gravity index* i zdumiewająco niską liczbę Conradsona. W tablicy V zestawione są właściwości otrzymanego oleju z właściwościami oleju cylindrowego, otrzymanego w normalny sposób przez dystylację próżniową z ropy grabownickiej. Kwestja odparafinowania otrzymanego w ten sposób oleju cylindrowego o wyższej stygności leży już poza zakresem niniejszego tematu. Zauważa się jednak, że odparafinowanie takiego oleju nie nastręcza poważnych trudności w ruchu fabrycznym, dając w rezultacie pierwszorzędny *bright-stock* typu pensylwańskiego.

TABLICA V.

	Olej cylindrowy traktowany krezolem	Olej cylindrowy nie traktowany krezolem
Ciężar właściwy 15°	0,906	0,934
Punkt zap.	295°	293°
Punkt stygn.	+ 15°	+ 8°
Wiskoza 100° C	3,5°	5,0°
Liczba Conradsona	1,9	3,3
Liczba gudronowa	0	17
Współczynnik wiskoza — ciężar właściwy	0,825	0,854

Doświadczenia poprzednie wykazały, że przy ekstrakcji krezolem olejów, zawierających parafinę, wchodzi ona w skład części alifatycznych oleju, które są mało rozpuszczalne w krezolu, podczas gdy oleje naftenowe i aromatyczne oraz żywice, asfalteny i związki siarkowe łatwo w krezolu się rozpuszczają. Nasunęła się więc myśl odparafinowania krezolem gudronów (asfaltów) parafinowych. Jak wiadomo bowiem, np. gudron borysławski na skutek swojej znacznej zawartości parafiny nie nadaje się dla pewnych celów technicznych. Z drugiej strony należy wziąć pod uwagę, że zawiera on obok asfaltu, cerezynę i cenne oleje ciężkie. Gdyby się więc udało rozdzielić zapomocą rozpuszczalnika selektywnego owe składniki, metoda taka posiadałaby duże widoki.

Traktowany przezemnie gudron (18%-owa pozostałość ropy borysławskiej) posiadał następujące własności: ciężar właściwy 0,982/15° punkt miękn. według Krämer-Sarnow'a 35°, wiskoza 14,5°E/100°, zawartość parafiny 12,5%.

1 *kg* gudronu rozpuszczono w 2 *kg* krezolu w temperaturze 60° i pozostawiono w spokoju przez 24 godzin w temperaturze 23°. Na górze wydzieliła się stała warstwa parafinowa, na dole płynny roztwór asfaltu w krezolu. Po spuszczeniu dolnej warstwy pozostawiono ją przez 24 godzin w lokalu, którego temperatura wynosiła 3°. Wykrystalizowaną wskutek oziębienia parafinę odsączono w tej samej temperaturze i osad parafinowy połączono z górną warstwą. Następnie odpędzono krezol z przesączu i z masy parafinowej. Ostatecznie otrzymano, licząc na produkt wyjściowy:

47% masy olejowo-parafinowej (punkt stygności 45°),
45% asfaltu (punkt krzepnięcia według Krämer Sarnowa 37°),
5% oleju parafinowego (wydystylowanego razem z krezolem)
3% strat.

Otrzymany asfalt miał powierzchnię połyskującą i zawierał 3,5% parafiny. Udało się więc obniżyć zawartość parafiny gudronu borysławskiego prawie na czwartą część pierwotnej wartości. Temsamem polepszyły się jego własności plastyczne, jak wskazuje tablica Nr. VI.

TABLICA VI.

Temperatura	Asfalt borysławski Kr. S. 37° traktowany		Asfalt borysławski Kr. S. 37° nie trakt.	
	penetracja	ciągliwość	penetracja	ciągliwość
25°	98	pow. 100 *cm*	90	85 *cm*
20°	58	„ 100 „	52	52 „
15°	30	80 „	28	30 „
10°	16	30 „	13	10 „
5°	8	4 „	4	2 „
0°	4	— „	1	— „

Jeśli uwzględnimy, że ekstrakcja dokonana ciągłym ruchem w przeciwprądzie daje daleko lepszy rozdział składników, a więc lepsze oddzielenie parafiny od asfaltu, można śmiało wyrazić przypuszczenie, że metoda selektywnej ekstrakcji, zastosowana do pozostałości dystylacyjnej ropy borysławskiej ma techniczne widoki.

Poprzednie doświadczenia wykazały, że krezol usuwa z olejów mineralnych oprócz węglowodorów naftenowych i aromatycznych, przedewszystkiem asfalteny, żywice i pigmenty.

Było więc rzeczą zrozumiałą zbadać, czy ekstrakcja krezolem nie odda cennych usług przy fabrykacji oleju transformatorowego, a więc oleju, który musi być w wysokim stopniu uwolniony od wszelkich wysokomolekularnych węglowodorów. Ekstrahowano krezolem odpowiedni dystylat, otrzymany z ropy bezparafinowej. Po wymyciu 200%-ami krezolu w czterech porcjach otrzymano jasnożółty olej, który uwolniono od resztek krezolu przez mycie silnym ługiem sodowym. Ponieważ jednak olej ługowany zapachem zdradzał obecność pirydyny (pochodzącej z surowego krezolu), wymyto go rozcieńczonym kwasem siarkowym i następnie wodą do reakcji obojętnej, suszono i odbarwiono 3%-ami ziemi odbarwiającej ,,Florida". Olej obecnie był prawie biały. Przy oznaczaniu jego liczby zesmalania okazało się jednak, że olej silnie skwaśniał i wydzielił dużo szlamu. Było to dowodem, że krezol nietylko usunął niepożądane ciężkie węglowodory, lecz też koloidy ochronne, pozostawiając produkt, który, podobnie jak oleje przerafinowane kwasem siarkowym, bardzo łatwo się utlenia. Być może, że przy łagodniejszej ekstrakcji krezolem, skombinowanej ewentualnie z rafinacją kwasem siarkowym, jednak możnaby dojść i w tym wypadku do celu pożądanego. W każdym razie pokazało się, że drogą selektywnej ekstrakcji można otrzymać łatwo i tanim kosztem białe oleje, biorąc pod uwagę, że normalny tok fabrykacji białych olejów jest związany z olbrzymiemi stratami materjału i czasu.

Doświadczenia moje potwierdziły, że krezol jest dobrym rozpuszczalnikiem selektywnym dla olejów mineralnych. Dzięki swojej wielkiej zdolności oddzielania alifatycznych od ciężkich węglowodorów oraz małej rozpuszczalności w olejach alifatycznych, jego zapotrzebowanie do tego celu jest stosunkowo małe. Krezol, wrzący od 180 do 200°, daje się łatwo usunąć z olejów smarowych na drodze dystylacji z przegrzaną parą wodną bez jakiegokolwiek ujemnego wpływu na olej. Krezol sam również nie rozkłada się przy redystylacji i może być wielokrotnie zregenerowany. Woda prawie nie rozpuszcza krezolu, krezol zaś, redystylowany parą wodną zawiera około 4% wody, która nieznacznie tylko obniża jego zdolność rozpuszczania olejów.

Z odwonieniem olejów smarowych, traktowanych krezolem, nie miałem trudności. Po należytem przedmuchaniu ich przegrzaną parą, znikały wszelkie ślady zapachu krezolowego. Co się tyczy barwy otrzymanych olejów ,,alifatycznych", to przeważnie nie wymagały one żadnej dodatkowej rafinacji. W niektórych wypadkach odbarwiono jeszcze 2 — 3%-ami aktywnej ziemi i otrzymano w ten sposób produkt niezwykle jasny. Jedyną nieprzyjemną własnością krezolu jest jego silne działanie, tak w stanie płynnym jak i parowym, na skórę ludzką, które nie jest o wiele słabsze od działania stężonego kwasu siarkowego. Przez odpowiednie środki ostrożności można jednak w ruchu uniknąć nieprzyjemnych fizjologicznych skutków.

Reasumując moje doświadczenia mogę stwierdzić, że oleje mineralne, otrzymane z rop polskich, składające się z alifatycznych, naftenowych i aromatycznych węglowodorów, z przewagą pierwszych, stanowią dobry materjał wyjściowy do otrzymania drogą selektywnej ekstrakcji, wyżej wartościowych lekkich olejów smarowych, podobnych do olejów pensylwańskich. Stwierdzono również, że selektywna ekstrakcja może być skutecznie stosowana do odparafinowania asfaltów parafinowych. Potwierdzono, że surowy krezol jest skutecznym rozpuszczalnikiem selektywnym do wyrobu szlachetnych olejów smarowych wspomnianym sposobem.

ZUSAMMENFASSUNG.

Versuche zur Veredelung von Schmierölen durch selektive Extraktion.

Im Anschluss an die Erörterung der Ziele der modernen Verfahren zur selektiven Extraktion von Mineralölen wird über analoge Versuche mit polnischen Rohölprodukten berichtet. Es ergab sich, dass man sowohl aus paraffinreichen als auch aus paraffinarmen Ölen und, sowohl aus Destillaten als auch aus Destillationsrückständen Schmieröle von pensylvanischem Charakter erhalten kann. Ein neues Anwendungsgebiet der selektiven Extraktion ergab sich durch die Behandlung eines paraffinreichen Rohölrückstandes, wobei einerseits eine an schweren Schmierölen und Paraffin reiche Fraktion, andererseits ein Asphalt mir stark herabgesetztem Paraffingehalt und guten plastischen Eigenschaften erhalten wurde. Für die Zwecke der selektiven Extraktion wurde Rohkresol als geeignetes Lösungsmittel bestätigt.

Analiza racjonalna węgli polskich według metody R. V. Wheelera

L'analyse rationelle des houilles polonaises par la méthode de R. V. Wheeler

Dr. inż. MICHAŁ CHORĄŻY

Chemiczny Instytut Badawczy — Dział Węglowy

Komunikat 54

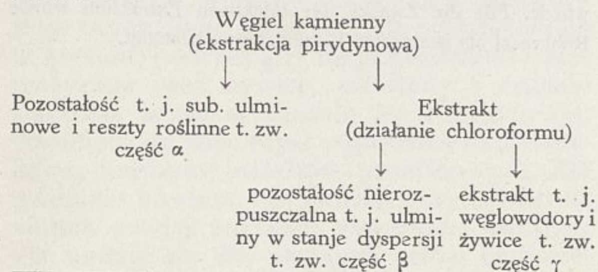
Nadeszło 26 czerwca 1934

Podstawy analizy racjonalnej. Duży krok naprzód w dziedzinie poznania chemji węgla kamiennego stanowią zapoczątkowane przez Tideswella i Wheelera[1]) badania nad podziałem substancyj zawartych w węglu na: 1) materjały nieulegające łatwo rozkładowi, a więc: a) nabłonniki spor, liści (eksiny) i tkanki kutynowe, oraz b) żywice, 2) ulegające łatwiej rozkładowi jak a) tkanki zorganizowane i celulozowe, b) bezpostaciowa zawartość komórek roślinnych (protoplazma i jej produkty) oraz 3) produkty rozkładu t. j. ulminy (huminy).

Od czasu tej pracy ukazało się szereg publikacyj zarówno Wheelera[2]) jak też innych badaczy, przyczem ostatecznie ustalił się sposób t. zw. racjonalnej analizy, w którego wyniku oznaczamy w węglu: węglowodory i żywice, uorganizowane reszty roślinne i ulminy.

Węglowodory i żywice. Żywice znajdują się w węglu często w tych częściach, w jakich się znajdowały z natury w roślinie pierwotnej, to znaczy w mniej lub więcej dobrze zachowanych częściach komórek drzewnych. Bardzo często komórki drzewne uległy całkowitej przemianie, natomiast żywice pozostały na swojem właściwem miejscu w formie wkroplenia. Ilość żywic waha się mniejwięcej w tych granicach, w jakich one normalnie występują w roślinie, po uwzględnieniu oczywiście tego, że znaczna ilość roślinnych części ulega rozkładowi i stąd też wzajemny stosunek tych składników ulega zmianie na korzyść żywic.

Węgiel poddany ekstrakcji pirydynowej można rozdzielić według podanego niżej schematu:



Należy zaznaczyć, że Cockram i Wheeler dzielą część γ w dalszym ciągu na:

części γ_1 rozpuszczalne w lekkiej benzynie i węglowodory,

części γ_2 rozpuszczalne w eterze etylowym; żywice,

części γ_3 rozpuszczalne w acetonie; mieszanina żywic ze dysprersowaną frakcją II,

części γ_4 rozpuszczalne w acetonie.

Część α i β złożone są przeważnie ze związków tego samego typu, nazwane zostały przez Wheelera i Jonesa[3]) resztami celulozowemi. Badania chemiczne[4]) tych grup wykonane przez wspomnianych autorów wykazały, że części α i β zawierają związki o strukturze furanowej, przyczem podczas destrukcyjnej dystylacji tworzą się w nich fenole. Odrębną grupę stanowi część o składzie żywicznym, w którym grupy alylowe, nafteny, nienasycone hydroaromatyczne grupy występują w związkach bardziej skomplikowanych. Wątpliwe wydaje się istnienie połączeń aromatycznych. Połączenia tlenowe tej grupy występują w charakterze tlenków prawdopodobnie cyklicznych tlenków, niema natomiast takich związków jak estry, laktony, bezwodniki i ketony, lub jeżeli są, to tylko w bardzo małych ilościach. Grupa zawiera również węglowodory, przyczem węglowodory nasycone, parafiny występują tylko w małych ilościach.

Reszty roślinne. Do najlepiej zachowanych i łatwych do rozpoznania reszt roślinnych należą nabłonniki spor, *cuticula*, komórki drzewne oraz opisane wyżej żywice.

Nabłonniki spor czyli części ochronne zarodników męskich dość znacznych, dochodzących do 3 *mm* oraz żeńskich t. zw. mikrospor o wielkości 40 μ stanowią najbardziej oporną na działanie część roślinną, niemniej trwały jest naskórek liści, *cuticula* często spotykana w analizie mikroskopowej węgla. Rozpoznanie ich ułatwia podobieństwo do kształtu

[1]) F. V. Tideswell, R. V. Wheeler, J. Chem. Soc. **127**, 1.10, (1925).

[2]) Ch. Cock ram i R. V. Wheeler, J. Chem. Soc. **131**, 700, (1927).

[3]) R. V. Wheeler — D. T. Jones J. Chem. Soc. **105**, 140 — 151, (1914).; **105**, 2562, (1914); **107**, 1318, (1915); **109**, 707, (1916); Ch. Cockram R. V. Wheeler, l. c.

[4]) Legg W. H. Wheeler R. V.; J. Chem. Soc., **127**, 1912, (1925). O chemicznych składnikach węgla w świetle nowych badań znajdzie czytelnik w monografji wydanej w latach ostatnich w języku rosyjskim i niemieckim: G. L. Stadnikow; Die Chemie der Kohlen. Stuttgart 1931.

części roślinnej, którą osłaniały, nawet wtedy, gdy ta już uległa całkowitemu rozkładowi.

Komórki drzewne są często tak dobrze zachowane, że możemy zobaczyć pod mikroskopem znaczną część rośliny. Niemniej często jednak są porozrywane i wówczas rozpoznać można tylko fragmenty komórek. Znaczna część komórki zamieniona została w węglu na materjał występujący w formie gelu.

Ulminy (huminy). Najistotniejszą część substancji węglowej stanowią ulminy. Wykazano bowiem, że chemiczny skład wolnych węglowodorów, związków żywicznych i uorganizowanych resztek roślinnych nie różni się bardzo od siebie i w lignitach i węglach kamiennych o wyższym stopniu zwęglenia, a w każdym razie różnice te są tak małe, że nie mogą mieć wpływu na zmianę własności węgli. Własności węgli zależą zato prawie całkowicie od zmian własności substancyj ulminowych, zachodzących z biegiem procesu zwęglania i to zarówno w łańcuchach bocznych jak i w wewnętrznej strukturze.

Ulminy są uważane przeważnie za pochodne rozkładu produktów roślinnych, przyczem według teorji Fischera i Schradera[5]) jako pochodne substancyj ligninowych zawartych w węglu, według innych jako pochodne rozkładu celulozy. Mimo szeregu prac takich badaczy, jak Fischer, Tropsch, Fuchs, Marcusson[6]) i t. p. koloidalna natura tych substancyj utwarza duże trudności chemicznego zidentyfikowania. Trudno np. uzyskać czystą próbę wolną od zaadsorbowanego materjału.

Wielu autorów poświęcało się badaniom nad poznaniem własności i struktury chemicznej substancyj ulminowych. Powstała w tej dziedzinie cała obszerna literatura, z której wymienię kilka obszerniejszych artykułów i monografji, takich badaczy, jak Francis i Wheeler[7]), Fischer i Schrader[8]), Bone-Horton-Ward i Bone-Ouarendon[9]), Kreulen[10]), W. Fuchs[11]), Eller[12]), Springer[13]), Fuchs i Leopold[14]), Tropsch[15]), Simek)[16], Fuchs i Stengel[17]), Marcusson[18]), Fuchs[19] R. V. Wheeler i F. Heathcoat[20]) i t. d. Według Fuchsa substancje huminowe węgli brunatnych są to cykliczne oksy-okso-karboksylowe kwasy, w węglach kamiennych substancje te tworzą bezwodniki oksy-okso-karboksylowych kwasów.

Przez stosunkowo łagodne, ale szybkie utlenienie, zarówno kwasy huminowe (ulminowe), jak i huminy (ulminy) przechodzą w kwasy „dehydrohuminowe", które zawierają następujące grupy: OH, $COOH$, CH_2CO, a których ciężar cząsteczkowy wynosi około 1000 — 1400; kwasy te (dehydrohuminowe) różnią się od kwasów huminowych rozpuszczalnością w organicznych cieczach.

Silniejsze utlenianie zamienia te pierwszorzędowe produkty utlenienia w kwasy rozpuszczalne w wodzie; są to mocne kwasy, ubogie w węgiel. Te kwasy są to ciała stałe, nierozpuszczalne w eterze; dają one estry, niedystylujące bez rozkładu.

Jeszcze silniejsze utlenianie zamienia te kwasy na kwasy benzeno-karboksylowe i fenole. Zatem pierścienie benzenowe, wolne od tlenu lub zawierające tlen, tworzą najmniejsze jądra węgla[21]).

Wspomniane prace nad własnościami chemicznemi, ulmin i ich ciężarem cząstkowym, obecnością pewnych grup jak np. $COOH$, OH, CO i metoksylolowej — posunęły sprawę wybitnie naprzód, pozwalając mieć nadzieję na pomyślne rozwiązanie problemu.

Jak zaznaczono, własności ulmin zmieniają się w zależności od lignitów do antracytu w miarę kolejno zachodzących zmian w cząsteczce. Węgle o małym stopniu zwęglenia (niska zawartość C) ulegają łatwemu rozpuszczeniu w alkaljach, natomiast w miarę postępującego stopnia zwęglenia stają się one bezpośrednio nierozpuszczalne. Ług rozkłada je dopiero po zregenerowaniu kwasów ulminowych zapomocą procesu łagodnego utleniania. Proces stopniowego utleniania przy zachowaniu stałych warunków doświadczenia dał podstawę do charakterystyki substancyj ulminowych przez stworzenie t. zw. współczynnika reaktywności ulmin. Współczynnik reaktywności waha się w szerokich granicach w zależności od typu węgla stanowiąc miarę polimeryzacji i kondensacji, jaka w węglu zachodzi z biegiem procesu zwęglania. Słusznie twierdzi prof. Wheeler, że oznaczenie

[5]) F. Fischer i Schrader; Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle. 5, 200, (1923).

[6]) Marcusson; Chem. Ztg. 44, 43, (1920).

[7]) W. Francis, A. V. Wheeler; J. Chem. Soc. 127, 112 (1925).

[8]) F. Fischer u. H. Schrader; Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle. 4, 342, 356, (1920); 5, 186, 200, 211, 221, 230, 235, 267, (1920); 6, 1, 22, (1921); 5, 267 (1922).

[9]) W. A. Bone-Horton, S. H. Ward; Proc. Roy Soc. A. 127, 480 (1930). W. A. Bone, R. Ouarendon; Proc. Roy. Soc. 110, 537 (1936).

[10]) D. J. W. Kreulen; Brennstoff-Chem. 10, 391, (1929).

[11]) W. Fuchs; Fuel. 9, 581, (1930).

[12]) W. Eller; Brennstoff-Chem. 2, 129, (1921); 10, 50, (1929); 6, 55, (1925).

[13]) U. Springer; Brennstoff-Chem. 8, 17, (1927).

[14]) W. Fuchs, H. Leopold; Brennstoff-Chem. 8, 73, (1927); 9, 101 — 103, (1928).

[15]) H. Tropsch; Brennstoff-Chem. 8, 369 (1927).

[16]) B. Simek; Brennstoff-Chem. 9, 381, (1928).

[17]) W. Fuchs u. W. Stengel; Brennstoff-Chem. 10, 303, (1929).

[18]) J. Marcusson; Chem. Zts. 44, 43, (1920).

[19]) W. Fuchs; Brennstoff-Chem. 9, 178 i następne, (1928) Z. angew. Chem. 41, 851, (1928); Kohlenchemie, Berlin. 1931.

[20]) F. Heathcoat, R. V. Wheeler; The constitution of ulmins. J. Chem. Soc. 142, 2839 (1932).

[21]) W. Fuchs; Fuel. 9, 585 (1930).

współczynnika reaktywności węgla łącznie z oznaczeniem ilościowem zasadniczych składników węgla może dać o wiele cenniejsze informacje niż inne formy analizy węglowej.

Przebieg analizy racjonalnej[22]).

Wybór i przygotowanie próby. Do analizy racjonalnej nadaje się najlepiej wybrany z węgla witryt w możliwie czystej formie, ponieważ a) daje się łatwo wyodrębnić, b) posiada stosunkowo mało części mineralnych, c) zawiera mało reszt roślinnych, co sprawia, że jego analiza daje wyniki najbardziej zbliżone do analizy samej substancji ulminowej.

Po odpowiedniem przygotowaniu próby węgla, które polega na zmieleniu i przesianiu przez sito między 60 — 120 Inst. Min. Met. i wysuszeniu w 105°, 15 *g* węgla poddaje się ekstrakcji, a raczej dygestji pirydynowej w temperaturze wrzenia pirydyny, w ciągu 8 *godz.* Ekstrakt oddziela się od pozostałości, przyczem wszystkie przyrządy i czynności, jak wynika z podanego niżej opisu, są odpowiednio znormalizowane, aby uniknąć niepotrzebnego wpływu wielu czynników pobocznych. Wszystkie sączenia dokonywa się z reguły na lejkach do sączenia Schott—Gen. 50 — 50 η Nr. 17 G. 2. Węgiel wyekstrahowany gotuje się przez krótki czas (około 15 *min*) z rozcieńczonym *HCl*, sączy, przemywa gorącą wodą i suszy w 105°. Ekstrakt pirydynowy oddystylowuje się do bardzo małej objętości, a nadmiar pirydyny usuwa się kwasem solnym dodanym do pozostałości. Po godzinnem gotowaniu sączy się strącony osad i przemywa wodą, dokładnie suszy w 105° i wreszcie ekstrahuje przez kilkadziesiąt godzin zapomocą eteru w aparacie Soxhleta.

Oznaczenie reszt roślinnych. Próbę węgla α w ilości 0,5 *g* gotuje się przez 7 *godz* pod chłodnicą zwrotną, przyczem dobiera się w przybliżeniu roztwór utleniający zależnie do zawartości *C*.

Poniżej podano tabilcę I roztworów o wzrastającej mocy, używanych dla węgli angielskich przez Wheeler'a[23]) i współpracowników.

Zawartość roztworu po utlenieniu przesącza się przez tygielek określonego typu S—G, pozostałość przenosi się do zlewki, dopełnia się do 100 cm^3 wodą, dodaje 20 cm^3 $n/NaOH$ i gotuje się 1 ¼ *godz* na żelaznej płycie ogrzewanej. Dalsze czynności, a mianowicie określenie, czy użyty został należyty roztwór utleniający, wymaga pewnej rutyny od badacza. Badanie to polega na analizie mikroskopowej reszt roślinnych, pozostałych po rozpuszczeniu się w ługu uprzednio utlenionych substancyj ulminowych. O ile utlenienie zaszło normalnie, pozostałe duże reszty roślinne powinny być przezroczyste, koloru żółtego do pomarańczowego. W małych cząstkach powinny być łatwo rozpoznawalne nabłonki spor i tkanek i komórek parenchymatycznych.

TABLICA I.

Zawartość C	Roztwory utleniające			
	HNO_3 cm^3		H_2O cm^3	$KClO_3$ g
	n	*2n*		
78	37,5	—	12	—
79	40	—	10	—
80	42,5	—	7,5	—
81	45	—	5	—
82	47,5	—	2,5	—
83	50	—	—	—
84	46	4	—	—
85	—	28	22	0,2
86	—	29	21	0,35
87	—	29	20	0,5
88	—	32,5	17,5	0,625
89	—	35	15	0,75
90	—	40	10	1,0
91	—	50	—	1,5

Jeżeli utlenianie było zasłabe, pozostałość jest nieprzezroczysta, a w przypadku, gdy było zbyt silne, fragmenty roślinne są zniszczone i blade. Po zakończonem badaniu mikroskopowem roztwór się przesącza, pozostałość gotuje się w rozcieńczonym kwasie solnym, przesącza, przemywa wodą i po wysuszeniu w ciągu 1 ¼ *h* w 105° waży. Waga tej pozostałości daje nam po przeliczeniu procent części roślinnych, łącznie z nierozpuszczalnym popiołem.

Oznaczenie współczynnika reaktywności ulmin[24]). Do utleniania węgla używa się alkalicznego roztworu nadmanganianu. Działanie utleniające nadmanganianu na węgiel należy do najprostszych bezpośrednich sposobów utleniania, w przeciwieństwie do działania używanych uprzednio reagentów Hoffmeistera.

Liczba nadmanganianowa jest to ilość cm^3 normalnego nadmanganianu, zużyta do danej próby węglowej, obliczona w odniesieniu do 0,5 *g* węgla wolnego od wilgoci i popiołu.

Przy użyciu metody nadmanganianowej muszą być zachowane ściśle wszystkie warunki, zwłaszcza dotyczy to wielkości użytego ziarna na to, aby otrzymać porównywalne rezultaty z tego względu, że utlenianie w tych warunkach zachodzi dość energicznie, oczywiście w głównej swej części na powierzchni zewnętrznej ziarna, a w zasadzie zbliżone jest bardziej do wolnego spalania węgla.

Praktycznie używa się do próby 0,5 węgla α, przyczem umieszcza się go w kolbie na

[22]) R. V. Wheeler. Paper read before the Midland Section of the Coke Oven Managers Association at Sheffield 17 th April 1931.

[23]) R. V. Wheeler l. c.

[24]) W. Francis; Fuel 11, 171, (1932) — F. F. Heathcoat Fuel 12, 4 — 9, (1933).

300 cm^3, dodaje się 10 cm^3 1%-ego roztworu perminalu[25]), który ułatwia zwilżanie cząsteczek węgla, 50 cm^3 $n/NaOH$ i 200 cm^3 n/KMO_4 zagotowuje do wrzenia możliwie szybko na palniku, a następnie, po umieszczeniu w łaźni wodnej, ogrzewa się dokładnie przez 1 *godz*, z zastosowaniem silnego mieszania. Potem sączy się szybko roztwór przez tygielek Schott-Gen., osad zmywa dokładnie wodą. Z osadu oznacza się ilość nierozpuszczalnego popiołu. Przesącz przelewa się do kolby miarowej, dopełnia wodą do 500 cm^3 i miareczkuje 20 cm^3 1/10 *n* kwasu szczawiowego.

Wyniki badania węgli z Zagłębia Polskiego.

Doceniając znaczenie metody prof. Wheelera w pracy nad poznaniem charakteru węgli kamiennych, skorzystałem z możliwości pracowania w Dziale Węglowym Uniwersytetu Sheffield i rozpocząłem tam pracę nad racjonalną analizą węgli z Zagłębia Górnośląskiego. Pracę tę prowadzono w dalszym ciągu w Chemicznym Instytucie Badawczym, rozszerzając ją znacznie zarówno co do liczby badanych węgli z Zagłębia Górnośląskiego, jak też obejmując również Zagłębie Dąbrowskie i Krakowskie.

W związku z analizą racjonalną przeprowadzono wstępne badania orjentacyjne nad odpornością reszt roślinnych węgli z naszych zagłębi na działanie czynników utleniających. Przeprowadzono równocześnie badanie mikroskopowe reszt roślinnych, oraz określono na drodze wagowej pozostałość po utlenieniu substancyj ulminowych i ekstrakcji produktów utleniania zapomocą ługu sodowego. W załączonej tablicy wskazano w pierwszej kolumnie rodzaj użytego środka utleniającego, w drugiej wyniki badania mikroskopowego, wreszcie w trzeciej wagę pozostałości po utlenieniu 0,5 *g* użytego do badania węgla.

Charakterystyczne jest, że wyniki mikroskopowej analizy wskazujące na prawidłowy stopień utlenienia, zbiegają się z tym przypadkiem analizy wagowej, kiedy zwiększenie mocy środka utleniającego wpływa już w znacznie mniejszej mierze na zmniejszenie się ilości reszt roślinnych. Ogólnie możnaby stwierdzić nieco większą oporność reszt roślinnych z zagłębia Górnośląskiego na działanie czynników utleniających, o ile za podstawę przyjmiemy tablice roztworów podaną w referacie prof. Wheelera[22]).

Według opisanej we wstępie metody wykonano analizę racjonalną dla szeregu typowych węgli gazowych spiekających i niespiekających z Zagłębia Polskiego.

W skład Zagłębia Polskiego wchodzą jak wiadomo cztery obszary, a mianowicie: 1) Górny Śląsk, 2) Zagłębie Dąbrowskie, 3) Zagłębie Krakowskie i 4) Śląsk Cieszyński. Różnice między temi obszarami wynikły raczej ze względów na przynależność polityczną, gdyż stanowią one pod względem geologicznym jedną całość. Dla lepszej charakterystyki użytych do badania węgli przytoczę tutaj parę danych zaczerpniętych z artykułu p. Dyrektora P. I. G. Inż. Czarnockiego[26]). Jak

TABLICA II

Roztwór utleniający				Badanie mikroskopowe	Pozostałość po utlenieniu
$nHNO_3$	$2nHNO_3$	$KClO_3$	H_2O		
47,5	—	—	2,5	Bardzo wiele drobnych cząstek, nabłonków mikrospor i fragmentów komórek drzewnych	0,1242
50	—	—	—	*cuticula* Niewiele części dużych prócz kawałków pochodzenia fuzytowego	0,1096
46,4	4	—	—	Duże cząsteczki nieprzezroczyste. Ogólnie: roztwór utlen. za słaby.	0,0806
—	28	0,2 g	22	,,	0,0708
—	29	0,35 g	21	Małe cząstki przezroczyste koloru żółtego, większe cząstki przeświecają po brzegach. Roztwór utleniający normalny.	0,0693
—	30	0,5 g	20	Pozostało bardzo niewiele dużych kawałków. Drobne części ledwo widoczne. Roztwór za silny.	0,0674

wiadomo mamy w Polsce węgle typu gazowych spiekających i niespiekających oraz gazowo-płomiennych. Wspomniane typy węgla nie są związane ze specjalnemi grupami pokładów, lecz występowanie ich jest uzależnione przeważnie od czynników natury tektonicznej. Węgle gazowo-niespiekające i gazowo-płomienne występują tam, gdzie Zagłębie nie ulegało silniejszemu sfałdowaniu, a więc na wschodzie i na obszarze środkowej niecki. Są to niespiekające węgle górnośląskie, Dąbrowskie i Krakowskie. Na wschód od Królewskiej Huty, gdzie występują niezbyt intensywne sfałdowania, mamy węgle górno-

---

[25]) Skład bliżej nieznany. Można nabyć w Imperial Chemical Industries Ltd. London.

[26]) S. Czarnocki; Przegląd Techniczny, **21**, 481, (1927).

śląskie gazowe słabo lub nie spiekające. Na zachodzie w miejscu najsilniejszych sfałdowań w kierunku południowym (obszar Rybnicki) i na wschodzie od Królewskiej Huty w stronę Zabrza, gdzie krzyżują się kierunki sfałdowań południkowych i równoleżnikowych, równocześnie występują węgle gazowe silnie spiekające.

Utwory eksploatowane Zagłębia Polskiego rozpadają się na kilka grup według podanego poniżej podziału:

grupa łękowa (nadredenowska)
warstwy Chełmskie
,, Łaziskie
,, Orzeskie
,, Rudzkie
,, siodłowa (redenowska)
,, brzeźna (podredenowska).

Do badania użyto szeregu węgli gazowych i gazowo-płomiennych przyczem najsilniej reprezentowana jest grupa (redenowska) siodłowa przez węgle pobrane z kopalni idących z zachodu na wschód, a więc: kopalnie Wawel, Wolfgang, Król, Pole wschodnie, Eminencja i Hohenlohe, Saturn i Czeladź. Należy zaznaczyć, że z kopalni Wolfgang pobrano kilka charakterystycznych pokładów Pochhammer, Schuckman, Reden oraz występujący tam w małej ilości węgiel typu Cannel.

Do innej grupy należy węgiel z kopalni Emma, przedstawiciel grupy brzeżnej. Węgiel ten zarówno jak i węgiel z kopalni Anna pochodzi z okręgu Rybnickiego silnie sfałdowanego, gdzie miejscowe pokłady grupy brzeżnej dają przeważnie węgiel koksujący się.

Pokład 74 pochodzi z poziomu 690 *m* kopalni Dębieńsko, wysuniętej najdalej na zachód, północnej części środkowej niecki Zagłębia Polskiego, Kopalnie Dębieńsko dają dobry węgiel koksujący z grupy orzeskiej. Przy przejściu z zachodu na wschód węgle tej warstwy przechodzą na gazowo niekoksujące i gazowo płomienne.

Ostatnie trzy węgle należą do grupy Łaziskiej. Pochodzą z Zagłębia Krakowskiego, którego obszar tworzy dużą nieckę, rozdzielającą się na wschodzie na dwie części.

Poniżej podajemy w tablicy III dokładną charakterystykę chemiczną użytych witrytów węgli z Polskich Zagłębi, a mianowicie ich zawartość wilgoci, popiołu, lotnych części oraz procent zawartości elementarnego węgla i wodoru.

Wyniki analizy racjonalnej wspomnianych węgli zestawiono w tablicy IV, przyczem nr. porządkowy węgla podaje kolumna I, procent zawartości węglowodorów i żywic kolumna II, procent reszt roślinnych — kolumna III, procent zaś substancyj ulminowych — kolumna IV. W kolumnie V podano współczynnik reaktywności substancyj ulminowych wyrażonych przez liczbę nadmanganianową.

TABLICA III.

Lp	***) Kopalnia	Grupa	Wilgoć %	Popiół *) %	Części lotne**) %	%C**)	$\%H_2$ **)
I	D	Orzeska	0,40	3,9	32,28	85,7	5,44
II	A	Brzeżna	2,36	—	36,09	84,94	5,31
III	E	,,	0,7	4,2	—	84,9	5,37
IV	W	siodłowa	2,5	1,28	38,10	84,6	5,40
V	W I	,,	2,7	1,72	37,61	84,20	5,44
VI	W II	,,	2,8	1,73	34,60	83,30	5,08
VII	K	,,	3,35	1,64	35,48	83,35	5,29
VIII	Wj.	,,	5,05	1,53	38,60	81,70	5,35
IX	C	,,	0,6	1,9	—	78,30	4,92
X	S	,,	8,8	1,78	44,71	77,60	5,58
XI	Z^{I}	Łaziska	20,1	4,26	44,71	74,10	5,10
XII	Z_2	,,	20,0	8,12	39,75	73,80	4,77
XIII	Z_3	,,	17,1	4,1	43,48	71,60	5,03

*) Liczone na substancję suchą.
**) Liczone na substancję suchą i bez popiołu.
***) Ze względów formalnych podano jedynie symbole w miejsce nazw poszczególnych węgli, aczkolwiek próby zostały pobrane z dokładnem oznaczeniem głębokości pokładu danych kopalń.

Z zestawionych liczb wynika, że zawartość procentowa węglowodorów i żywic nie ulega większym zmianom w przypadku węgli gazowych spiekających, naogół jest ona mniejsza u tych węgli, którym brak zdolności spiekania. Zawartość żywic zmniejsza się natomiast wydatnie u zbadanych węgli dąbrowskich, a zwłaszcza krakowskich. Nie zaobserwowano również jakiejś zależności między zawartością reszt roślinnych i substancyj ulminowych a rodzajem badanych węgli. Natomiast najbardziej charakterystyczny jest współczynnik reaktywności ulmin, rosnący w miarę przechodzenia do węgli o coraz zmniejszającej się zawartości *C*.

Analiza racjonalna odmian petrograficznych.

Jak wiadomo, z szeregu publikacyj Chemicznego Instytutu Badawczego i innych, węgiel kamienny nie jest masą jednolitą, składającą się z trzech, względnie, jak niektórzy utrzymują, czterech odmian petrograficznych, występujących w różnych pokładach w zmiennym składzie ilościowym. Odmiany te: błyszcząca-witryt, matowa-duryt i fuzyt o charakterze węgla drzewnego posiadają poza odmiennym wyglądem także i różne inne cechy fizyczne oraz chemiczne. Jeżeli patrzeć na odmiany petrograficzne z punktu widzenia analizy racjonalnej, to idealny ich skład grupowy wyglądałby tak jak podaje tablica V.

Jak widać, witryt i fuzyt są to materjały bardziej jednorodne, podczas gdy klaryt i duryt przedstawia kompleks i mieszaninę różnego typu utworzoną z podstawowych składni-

TABLICA IV.

Wyniki racjonalnej analizy węgla z Zagłębi Polskich.

Nr.	Zagłębie	Racjonalna analiza: Węglowodory i żywice *)	Reszty roślinne *)	ulminy	Współczynnik reaktywności **) ulmin (liczba nadmanganianowa)
I	Górno-Śląskie	4,51	2,04	93,42	50,6
II	,,	5,08	0,49	94,43	59,6
III	,,	5,43	4,73	91,43	61,0
IV	,,	4,84	3,85	91,31	61,8
V	,,	2,88	3,44	93,68	65,0
VI	,,	2,64	6,51	90,85	69,9
VII	,,	4,69	5,61	89,70	64,1
VIII	,,	3,62	0,95	95,83	91,8
IX	Dąbrowskie	2,29	1,54	96,17	146,1
X	,,	3,45	4,54	92,01	140,6
XI	Krakowskie	1,87	—	—	160,8
XII	,,	1,72	—	—	160,9
XIII	,,	2,06	—	—	163,5

*) Liczone na substancję bezwodną i bezpopiołową.

**) Należy zaznaczyć, że liczby otrzymane są nieco wyższe od tych, jakie uzyskano w laboratorjum Prof. Wheelera w Uniwersytecie Sheffield. Pochodzi to prawdopodobnie stąd, że użyto do otrzymania odpowiedniego ziarna węglowego znormalizowanych sit niemieckich o wielkości oczek 900 — 3600/cm^2, które różnią się nieco od sit 60 — 120 I. M. M.

TABLICA V.

Rodzaj odmiany	Ulminy	Zorganizowane części roślinne	Żywice i węglowodory	Rodzaj reszt roślinnych
Witryt	96	—	4	
Klaryt	92	5	3	Włókienka części rośl.
Duryt	83	15	2	Nabłonniki mikro i makrospory oraz szczątki komórek.
Fuzyt	20	80	—	Szczątki komórek drzewnych

TABLICA VI.

	Żywice i węglowodory %	Reszty roślinne	Ulminy	Współczynnik reaktywności substancyj ulminowych [27])
Węgiel III średnia próba	5,36	9,45	85,19	41,6
Węgiel III witryt . . .	4,84	3,85	91,31	41,6
Węgiel III duryt . . .	6,16	13,9	79,98	55,3
Węgiel IV średnia próba	5,28	21,26	73,46	54,3
Węgiel IV witryt . . .	5,01	3,37	91,60	66,7
Węgiel IV duryt . . .	4,03	31,67	64,30	60,0

ków roślinnych, przyczem stosunek poszczególnych składników roślinnych może się wahać w dość szerokich granicach. Niezależnie od tego składu roślinnego natura węgla zależy w dużej mierze od warunków, w których nagromadzone części roślinne zostały zamienione na węgiel. Tym różnym warunkom tektonicznym zawdzięczamy prawdopodobnie w dużej mierze równoczesne istnienie węgli brunatnych obok antracytu.

Dla odmian petrograficznych witrytu i durytu z dwóch węgli polskich przeprowadzono racjonalną analizę, przyczem wyniki tego badania zestawiono w tablicy VI.

Jak widzimy z tablicy VI niema regularnego ciągu zależności zawartości żywic w poszczególnych odmianach petrograficznych, natomiast widocznie wzrasta od witrytu do durytu ilość reszt roślinnych, a maleje w tym samym porządku ilość substancyj ulminowych. Zaznaczyć tu należy, że odmiany są wybrane makroskopowo i stąd stopień czystości poszczególnych odmian pozostawia dużo do życzenia.

W laboratorjum uniwersytetu w Sheffield przeprowadzono racjonalną analizę dwóch węgli z tego samego pokładu, który w zachodniej części daje materjał dobrze spiekający i używany do wyrobu koksu, we wschodniej części pokładu daje węgiel, który spieka się tylko nieznacznie.

Należy zaznaczyć, że węgiel KE zawierał znacznie większe ilości węgla durytowego aniżeli węgiel PW.

Poniżej podana tablica VII wskazuje otrzymane liczby analizy racjonalnej tych węgli.

27) Analizę wykonał autor w Uniwersytecie Sheffield.

TABLICA VII [28])

Węgiel średnia próba	% C	% żywic i węglowodorów	% reszt. roślinnych	% ulmin	Współczynnik reakt. ulmin	Liczba spiekania
P W	84,86	5,36	9,45	85,19	41,6	62,5
K E	84,20	5,28	21,26	73,43	54,3	25,5

Widać z tablicy, że jakkolwiek ilość substancyj bitumicznych, warunkujących charakter przebiegu intensywności stanu plastycznego była w obydwu wypadkach prawie taka sama, to bardzo istotne różnice wystąpiły we współczynnikach reaktywności substancyj ulminowych. Oczywiście ta sama ilość substancyj żywicowych nie może z równym skutkiem zwilżyć tak różnie rozwiniętych powierzchni.

Na zakończenie zaznaczam, że część niniejszej pracy została wykonana w Dziale Węglowym Uniwersytetu Sheffield, gdzie przebywałem w charakterze stypendysty Politechniki Warszawskiej. Niech mi będzie wolno złożyć na tem miejscu najserdeczniejsze podziękowanie Panu Prof. R. V. Wheelerowi za umożliwienie mi pobytu w jego laboratorjum oraz cenne wskazówki i rady, jakich mi w toku pracy udzielał.

Streszczenie.

1. Podano opis racjonalnej analizy prof. Wheelera.

2. Przeprowadzono wstępne badania nad opornością reszt roślinnych z zagłębia Górnośląskiego na działanie czynników utleniających.

3. Przeprowadzono racjonalną analizę węgli polskich z zagłębia Górnośląskiego, Dąbrowskiego i Krakowskiego.

4. Przeprowadzono racjonalną analizę odmian petrograficznych witrytu i durytu dla dwóch węgli polskich.

5. Przeprowadzono porównanie górnośląskiego węgla koksującego i niekoksującego.

SUMMARY.

1. A description of Prof. Wheeler's rational analysis procedure is given.

2. Preliminary studies on the resistance to oxidising agents of the plant remains of Upper Silesian coals have been carried out.

3. The results of the rational analysis of a number of Upper Silesian, Dabrowa and Krakow basin coals are given.

4. The rational analysis of the petrographic varieties of vitrain and durain has been performed for two Polish coals.

5. A comparative study of Upper Silesian coking and non-coking coal has been made.

[28]) Analizę wykonał autor w uniwersytecie w Sheffield.

Przyczynek do poznania węgli spiekających i niespiekających

Contributions à la connaisance des houilles cokéfiantes et non cokéfiantes.

Dr. Inż. MICHAŁ CHORĄŻY

Chemiczny Instytut Badawczy — Dział Węglowy

Komunikat 55.

Nadeszło 26 czerwca 1934.

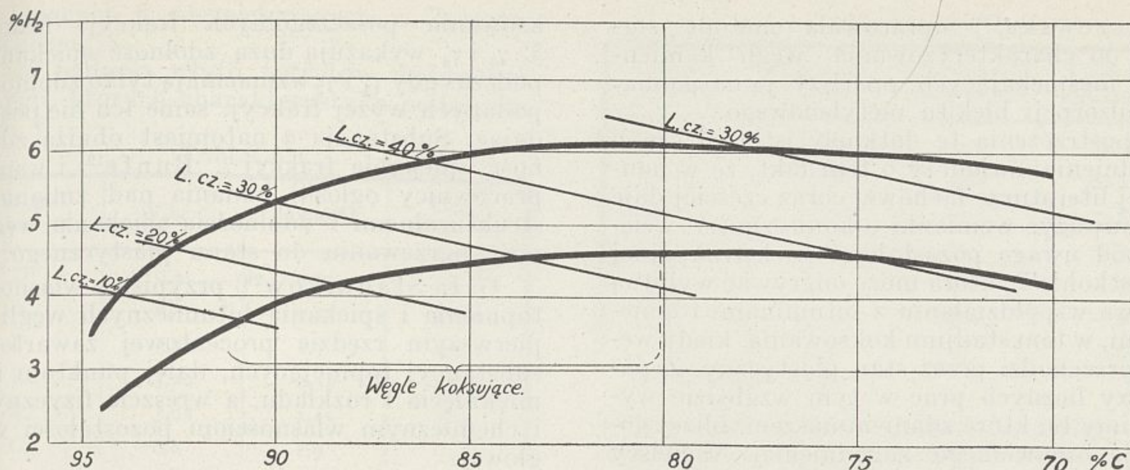
Jeżeli idzie o możliwości technicznego użytkowania węgla kamiennego, to jednym z podziałów najbardziej rzucającym się w oczy jest podział na węgle, dające w czasie ogrzewania bez dostępu powietrza pozostałość w formie twardego, spieczonego koksu oraz takie, których pozostałość jest luźnym, niezlepionym proszkiem. Oczywiście między temi dwoma przedstawicielami skrajnych grup istnieje cała skala węgli o mniejszej lub większej liczbie spiekania, którą można liczbowo określić zapomocą jednej z wielu istniejących metod.

Ogólnie wiadomo, że węgle o pewnej określonej ilości lotnych części, wahających się w granicach od 22 — 30%, dają koks najlepszy, że zatem, jak z tego wynika, zdolność spiekania się węgli zależy od określonego stopnia zwęglenia materjału, który z kolei jest wynikiem działania czynników tektonicznych, jakim podlegał dany pokład, czy całe zagłębie. I w tej regule zdarzają się liczne wyjątki w postaci węgli o znacznej procentowej zawartości lotnych części, które mają jednocześnie znaczną liczbę spiekania, dorównującą w tym względzie najlepszym typom węgli koksowniczych.

Sam wynik elementarnej analizy węgli nie mówi wiele o ich własnościach fizyko-chemicznych z przyczyny niejednorodnej natury węgli, których składowe części mają częstokroć różny skład elementarny. Mogą się zdarzyć węgle o jednakowym stopniu zwęglenia, wykazujące zupełnie różne własności.

Jeżeli weźmiemy za podstawę rozważań tablice Seylera[1]) i Hicklinga[2]), w których

[1]) Seyler. Fuel 3, 3, 15, 41, 70, (1924).
[2]) Hickling. Trans. Inst. Min. Eng. 72, 261, (1926).



Rycina 1.

utworzono z rozmaitych typów węgli ciągłą wstęgę węglową w układzie współrzędnych podających zawartość węgla i wodoru (rycina 1) zobaczymy, że węgle spiekające leżą w granicach od 80—91% *C*, węgle niespiekające poniżej i powyżej tych wartości. Natomiast nieznany jest wpływ zmian, jakie zachodzą w charakterze węgli wraz ze zmianą procentowych zawartości wodoru[3]).

Głębsze wniknięcie w tego rodzaju zjawiska ułatwia nam z jednej strony analiza makroskopowa i mikroskopowa węgli z możliwością podziału węgla na odmiany petrograficzne: witryt, duryt i fuzyt, z drugiej zaś strony opisana przez autora[3]) racjonalna analiza węgla według metody R. V. Wheelera w uwzględnieniu oznaczenia stopnia reaktywności substancyj ulminowych.

Z przytoczonych badań wynikałoby, że różnice w poszczególnych gatunkach węgli, poza procentowym składem petrograficznym zależeć mogą od dwojakiego rodzaju czynników:

1) od ilościowego składu grup zawartych w węglu, a więc takich jak ulminy, reszty roślinne, oraz żywice i węglowodory,

2) od zmian, jakim ulegają poszczególne składniki grupowe węgli w ciągu procesu zwęglania.

Do poznania istotnej przyczyny spiekania się węgli usiłowano dojść drogą poddawania węgla działaniu rozpuszczalników i następnego porównywania ekstraktów otrzymanych z węgli.

Istnieje bogata literatura prac nad wyodrębnieniem z węgli składników bitumicznych zapomocą szeregu rozpuszczalników, przyczem do najbardziej rozpowszechnionych należy pirydyna i benzol. Z monograficznych prac należy tutaj wymienić pracę M. C. Stopes i R. V. Wheelera[4]). Dane tyczące publikacyj prac nad ekstrakcją pirydynową zebrał autor w pracy wydanej w 1931 r.[5]). Należy zwrócić uwagę na monografję wydaną przez Fuel Research Board p. t. The action of Solvents upon Coal[6]). Do najwybitniejszych prac z zakresu ekstrakcji benzolowej należą doświadczenia F. Fischera[7]),[8]), który wyodrębnia z węgla zapomocą benzolu pod ciśnieniem ekstrakt, rozdzielany następnie zapomocą eteru naftowego na bituminy stałe i ciekłe, przyczem przypisuje pierwszym decydujący wpływ na zdolności wydymania węgla, drugim na zdolność spiekania. Bliższe badania autorów niemieckich i angielskich[9]), [10]) wykazały jednak, że podział ten nie jest zupełny, a obie frakcje są bardziej skomplikowaną mieszaniną.

Odrębne stanowisko w tych usiłowaniach zajmują prace Działu Węglowego Chemicznego Instytutu Badawczego nad fizykochemicznemi własnościami węgli kamiennych, które wprowadzają nowy czynnik charakteryzujący węgle spiekające i niespiekające, a mianowicie stopień rozwinięcia powierzchni tych węgli. Wspomnieć przedewszystkiem należy o próbie prof. Swiętosławskiego[11]) oświetlenia procesu spiekania się węgli w czasie koksowania i równocześnie występującego procesu aktywacji powierzchni, jako dwóch procesów sobie przeciwstawnych. Pani H.

[3]) M. Chorąży. Przemysł Chem. **18** (1934).

[4]) M. C. Stopes, R. V. Wheeler. Fuel **3**, 11, 43, (1924).

[5]) M. Chorąży. Charakterystyka fizyko-chemiczna węgli kamiennych na podstawie zdolności chłonienia par pirydyny. Przemysł Chem. **15**. 233, 257 (1931).

[6]) Technical Paper Nr. 37.

[7]) F. Fischer W. Gluud. Ges Abh. Kenntnis Kohle I, 54. (1915).

[8]) F. Fischer, Strauch, H. Broche. Brennstoff-Chem. **5**. 299 (1924); **6**. 33 (1925).

[9]) Bone, Pearson, Quarendon, Davis i Reynolds. Colliery Guardian **146** — **147**, 60 (1933). Ind. Eng. Chem. **18**, 838 (1926).

[10]) G. Agde, L. Lyncker. Vorgänge bei der Stückkoksbildung. Halle (1929).

[11]) W. Świętosławski. Fuel **9**, 564 — 566, (1930).

Starczewska[12]) opracowała metodę służącą do charakteryzowania węgli kamiennych niespiekających, oparłszy ją na pomiarze adsorpcji błękitu metylenowego.

Spostrzeżenia te dotknęły istotnej części zagadnienia; świadczy o tem fakt, że w naukowej literaturze fachowej coraz częściej daje się zauważyć wzmianki o konieczności wzięcia pod uwagę pozostałości poekstrakcyjnej („Restkohle"), która może odgrywać wybitną rolę we współdziałaniu z bituminami topniejącemi, w tem stadjum koksowania, kiedy węgiel przechodzi przez stan plastyczny. Z pomiędzy licznych prac w tym względzie wymienimy te, które zdaniem naszem, bliżej dotykają omawianego zagadnienia. Angielscy badacze Barach[13]) i Mott[14]) w r. 1925 niezależnie od siebie zwrócili uwagę na duży wpływ jaki może wywierać pozostałość poekstrakcyjna na własności spiekania się węgla oraz tworzenia twardego koksu. Bliższe szczegóły dotyczące roli pozostałości obojętnej węgla podaje Mott[15]) w pracy swojej o procesie tworzenia się koksu opublikowanej w r. 1933.

P. E. Hall[16]) w pracy wykonanej w laboratorjum W. A. Bone nad węglami z północnej Afryki stwierdza, że słaba zdolność do koksowania węgla zależy częściowo od małej ilości substancyj powodujących spiekanie, a częściowo od pojemności absorbcyjnej („absorption capacity") składników węgla nietopniejących, która to własność może częściowo lub całkowicie zniszczyć siłę wiążącą substancyj spiekających.

Według Brochego i Schmitza[17]) trzy czynniki mają decydujące znaczenie w procesie tworzenia się koksu, mianowicie: 1) własność spiekania bituminów ciekłych, 2) własność wydymania bituminów stałych, 3) własność mięknięcia pozostałości po ekstrakcji przy dodaniu bitumicznych części. Badania autorów rzucają charakterystyczne światło na rolę t. zw. „Restkohle". Okazało się mianowicie, że ekstrakt pirydynowy wyodrębniony z węgla matowego, dodany do pozostałości otrzymanej z węgla błyszczącego, dawał doskonale spieczony i wydęty koks. Natomiast bituminy z węgla błyszczącego dodane do pozostałości poekstrakcyjnej z węgla matowego dawały po ogrzewaniu pozostałość słabo spieczoną i niewydętą.

Bunte[18]) stwierdza, że w przypadku koksowania poszczególnych frakcyj, frakcje β, γ_3 i γ_4 wykazują dużą zdolność spiekania, podczas gdy γ_1 i γ_2 wzmacniają tylko zdolności podanych wyżej frakcyj, same ich nie posiadając. Substancja α natomiast obniża zdolność spiekania frakcyj γ. Bunte[19]) i współpracownicy ogłosili badania nad zmianami strukturalnemi i zdolnością spiekania węgla przy ogrzewaniu do stanu plastycznego.

G. L. Stadnikow[20]) przypisuje własności topnienia i spiekania bitumicznych węgli w pierwszym rzędzie procentowej zawartości substancyj topniejących, dalej punktom ich mięknięcia i rozkładu, a wreszcie fizycznym i chemicznym własnościom pozostałości węglowej.

Według T. Shimmura[21]) czynnikami spiekającemi w węglu są części γ i to spiekanie powoduje γ_1 natomiast wydymanie frakcje γ_2 i γ_3. Własności koksujące, zdaniem tego autora, są nietylko funkcją ilości żywic oraz ich własności spiekania, lecz również uwarunkowane są zawartością tlenu w pozostałości α.

Agde i Winter[22]) stwierdzają, że zmniejszenie zdolności spiekania w węglach utlenionych należy przypisać nietylko zmianom procentowego stosunku bitumin stałych i ciekłych, lecz także zmianom zdolności zwilżania w systemie topniejących bitumin i t. zw. węgla resztkowego („Restkohle").

Cel pracy.

Praca niniejsza jest próbą ilościowego ujęcia i powiązania zjawisk aktywacji powierzchni substancyj nietopniejących zawartych w węglu oraz depolimeryzacji i topnienia substancji bitumicznej w czasie ogrzewania do wysokich temperatur. Wyniki badania możnaby podzielić na dwie części, z których pierwsza oparta jest o racjonalną analizę węgli według R. V. Wheelera[23]), druga o pomiar adsorbcji błękitu metylowego i pochłaniania par pirydyny przez węgle uprzednio ogrzane.

Część pierwsza.

Ponieważ racjonalna analiza węgli daje z jednej strony możność oznaczenia ilości zawartych w węglu substancyj bitumicznych, z drugiej pozwala na określenie stopnia reaktywności ulmin, które w czasie ogrzewania muszą być należycie zwilżone i przepojone substancją bitumiczną, przeprowadzono w tym względzie porównanie kilku węgli

[12]) H. Starczewska. Przemysł Chem. 18 (1934) zeszyt niniejszy.

[13]) Barash. Gas. Journ. Coke Competition Nr. Nov. 1925.

[14]) R. A. Mott. Fuel. 4. 467 1925.

[15])R. A. Mott. Fuel 12. 414. 1933

[16]) P. E. Hall. Journ. Chem. Mett. u. Min. Society of s. Afrika 1930. Fuel 8, 373, (1930).

[17]) H. Broche u. H. Schmitz. Brennstoff-Chem. 13, 81, (1932).

[18]) K. Bunte. Fuel 11, 401, (1932).

[9]) K. Bunte, H. Brückner, H. G. Simpson, Fuel. 12, 232, (1933).

[20]) G. L. Stadnikow. Referat der III Internationalen Kohlenkonferenz in Pittsburgh (1931).

[21]) T. Shimmura. Fuel 12, 6, 204, (1933).

[22]) G. Agde, A. Winter. Brennstoff-Chem., 15, 127, (1934).

[23]) R. V. Wheeler l. c.

spiekających i niespiekających z Zagłębia Polskiego.

Do badania użyto witrytów wybranych z węgli, których charakterystykę podaje tablica I.

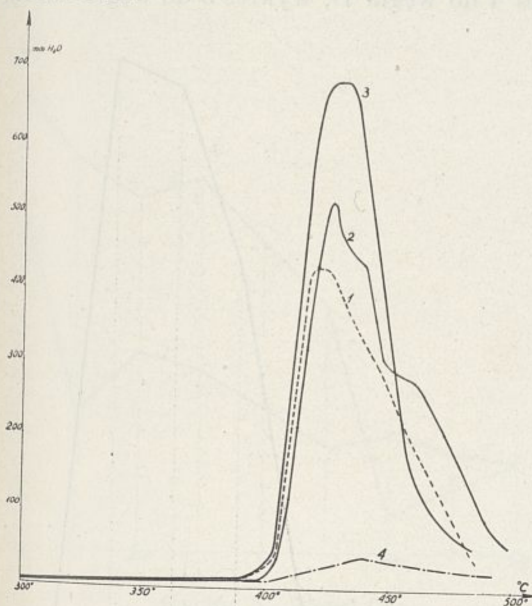
TABLICA I.

Węgiel (witryt)	Wilgoć	Popiół*)	Części lotne **)
D	0,4	3,9	32,28
A	2,6	2,57	36,06
F	3,25	1,7	35,48
K. E	3,20	2,51	37,55
K	5,05	1,53	38,4
Cz	0,6	1,9	—

*) liczone na substancją suszoną w 105⁰

**) „ „ „ „ i bez popiołu.

Celem dokładnej charakterystyki przytoczono niżej wykresy przedstawiające przebieg stanu plastycznego u węgli koksujących (rycina 2). Plastyczność oznaczono metodą Foxwell'a, zmodyfikowaną nieco w Chemicznym Instytucie Badawczym. Należy zaznaczyć, że węgle K i Cz wogóle nie wykazują widocznych zmian podczas ogrzewania w aparacie Foxwell'a.



Rycina 2. Wykres przebiegu stanu plastycznego.

Opisane węgle poddano ekstrakcji pirydynowej w warunkach znormalizowanych w metodzie Wheelera, oraz oznaczono współczynnik reaktywności ulmin (liczba nadmanganianowa).

Równocześnie oznaczono liczbę spiekania powyższych węgli. Uzyskane dane zestawiono w tablicy II.

TABLICA II.

Węgiel (witryt)	Węglowodory i żywice	Współczynnik reaktywności	Liczba*) spiekania
D	4,69	50,6	65,2
A	5,08	59,6	60,4
E	5,43	61,0	57,8
F	4,54	60,1	28,8
K	3,62	91,8	2,3
S	3,39	140,6	0,0
Cz	2,69	146	0,0

*) Według B. Rogi.

Z przytoczonych danych wynika, że ilość węglowodorów i żywic w badanych węglach zmienia się naogół niewiele, jeżeli wziąć pod uwagę węgle gazowe spiekające. Maleje ona dopiero w miarę przechodzenia do węgli gazowych niespiekających i gazowo płomiennych. Charakterystyczna jest natomiast wzrastająca wartość współczynnika reaktywności ulmin w miarę malejącej liczby spiekania. Istnieje tutaj duża zależność między zawartością żywic i aktywnością powierzchni, którą to substancje bitumiczne mają zwilżyć i przepoić, a zdolnością węgla do spiekania się.

Krzywe plastyczności. Przebieg krzywych plastyczności (wykres na rycinie 2) wskazuje na zależność własności przechodzenia węgla w stan plastyczny od zawartości żywic i węglowodorów, oczywiście u tych węgli, w których współczynnik reaktywności nie jest zbyt wysoki. Na pierwszem miejscu zatem stoi węgiel E (krzywa 3), następnie węgiel A (krzywa 2), węgiel D (krzywa 1), węgiel F (krzywa 4). Jak wyżej zaznaczono węgle K, S i Cz nie wykazują plastyczności w aparacie Foxwell'a.

Część druga.

Niezależnie od powyżej opisanych doświadczeń przeprowadzono badania nad zjawiskami, jakie zachodzą w czasie ogrzewania węgla przy wzajemnem współdziałaniu substancyj bitumicznych, ulegających topnieniu, i aktywnej powierzchni nietopniejącej pozostałości węgla. Stopień rozwinięcia powierzchni zbadano wspólnie z p. H. Starczewską według opracowanej przez nią metody badania węgli niespiekających. Metoda ta w najogólniejszych zarysach polega na mierzeniu rozwinięcia powierzchni zapomocą adsorbcji roztworu błękitu metylenowego. Wielkość tę wyrażamy ilością *mg* barwnika pochłoniętego przez 1 *g* węgla, względnie koksu.

W pracy nad charakterystyką fizyko-chemiczną węgli kamiennych na podstawie zdolności pochłaniania par pirydyny[24]), stwierdzono, że własność pochłaniania par pirydyny przez węgle uprzednio ogrzane może służyć do zbadania kolejnych stanów, w których koloid węgli

[24]) M. Chorąży l. c.

przechodzi przejściowo w półpłynny i zwolna krzepnący gel. Zapomocą tej metody można badać zmiany, jakie zachodzą przed stanem i w stanie plastycznym węgla, kiedy to właśnie następuje zwilżanie substancyj nietopniejących scementowanej później masy koksu.

Wykonanie doświadczeń. Do próby użyto dwóch węgli opisanych w tablicy I oraz jednego węgla z zagłębia Ruhr o 22% zawartości lotnych części i liczbie spiekania 70,0.

Węgle przesiewano przez sito 860 oczek/cm^2, następnie suszono w 105° w ciągu 45 *min*. Wysuszone próby w ilości 10 *g* ogrzewano kolejno w piecu Gray-Kinga od *t* 150 — 550°, podnosząc temperaturę z szybkością 2°/*min*. Każdorazowo w końcowej temperaturze trzymano próbkę przez 30 *min* dla wyrównania temperatury w całej masie węgla.

Równocześnie węgiel D poddano ośmiogodzinnej ekstrakcji pirydynowej w temperaturze wrzenia pirydyny. Pozostałość po ekstrakcji wygotowano w kwasie solnym (1 : 1), przemyto wodą, wysuszono i zmielono na ziarno przechodzące przez sito 870 oczek/cm^2. Wysuszony materjał poddano jak poprzednio ogrzewaniu w temperaturach od 150—500°.

Tak otrzymany materjał poddano działaniu par pirydyny, oznaczając przyrosty na wadze węgli w ciągu 48 godzin. Dla prób powyższych wykonano równocześnie badanie liczb adsorbcji błękitu metylenowego (użyto ziarna przechodzącego przez sito 860 oczek na cm^2.)

Poniżej załączona tablica III podaje liczby dotyczące ilości pochłoniętych par pirydyny dla węgli D, Cz i R oraz węgla ekstrahowanego D_1.

TABLICA III.

Temp. do której węgiel ogrzano	Ilość pochłoniętych par pirydyny*) w ciągu 48 *godz* przez węgle			
	R	D	Cz	D_1
105°	3,81	8,98	14,03	21,4
150°	4,01	5,12	5,53	21,1
200°	5,68	6,35	7,99	20,8
250°	7,33	7,31	7,27	18,7
300°	13,00	9,71	5,84	15,2
350°	25,86	17,6	4,3	14,9
400°	32,97	20,0	4,7	8,2
450°	33,03	11,1	4,1	6,3
500°	10,61	8,56	3,8	2,5
550°	—	2,5	—	—

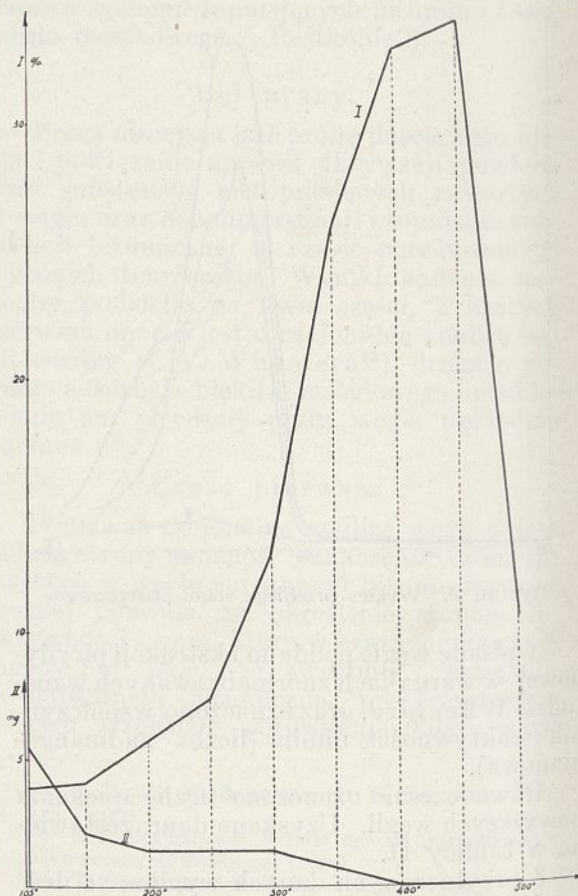
*) Liczone na substancję suchą i bez popiołu.

Tablica IV podaje ilość *mg* błękitu metylenowego, pochłoniętego przez *1 g* danego węgla.

TABLICA IV.

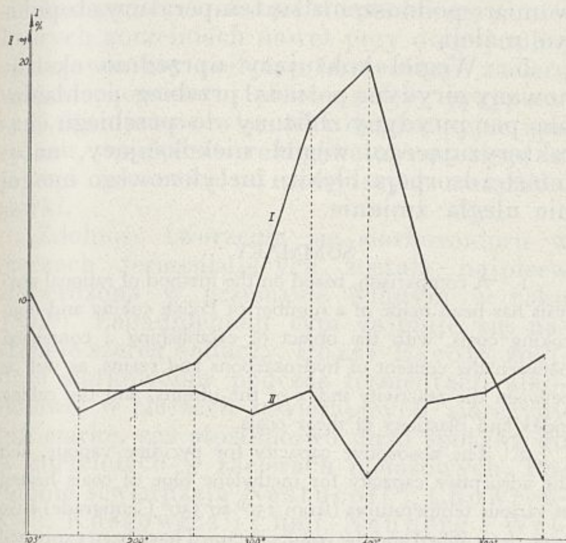
Węgiel ogrzany do *t*.	Ilość *mg* błękitu metylenowego pochłonięta przez 1 *g* węgla			
	R	D	Cz	D_1
100°	5,1	10,4	18,3	6,6
150°	2,1	6,2	15,8	7,7
200°	1,4	6,2	14,2	6,6
250°	—	5,2	15,0	4,4
300°	1,4	6,2	12,5	4,4
350°	0,0	2,6	10,0	4,4
400°	0,0	5,7	1,5	1,1
450°	0,0	6,2	2,6	5,5
500°	—	7,8	3,7	6,6

Wynik otrzymany z badania przebiegu pochłaniania par pirydyny oraz adsorbcji błękitu metylenowego przedstawiono na kilku kolejnych wykresach, przyczem na osi odciętych podano temperatury, w których dane próbki były otrzymane, na osiach rzędnych ilości pochłoniętej pirydyny w procentach oraz liczbę zaadsorbowanego błękitu metylenowego. Wykres 3 odnosi się do węgla R, wykres 4 do węgla D, wykres 5 do węgla Cz, na-

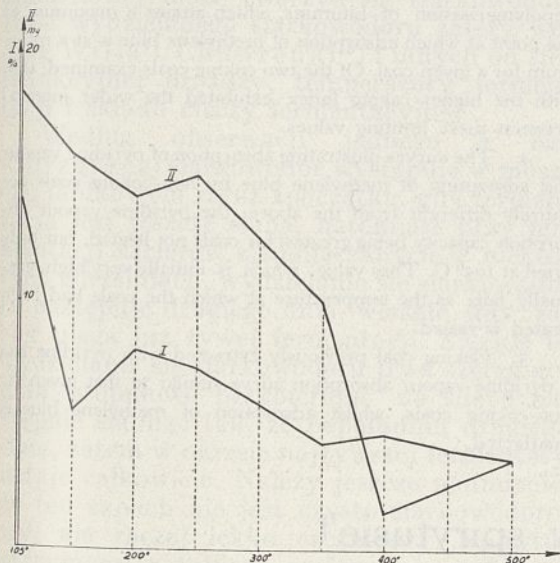


Rycina 3. Węgiel R.

tomiast na wykresie 6 podano krzywe charakteryzujące pozostałość po ekstrakcji pirydynowej węgla D. Wybrano zatem do porównania węgiel właściwy koksowniczy, gazowo spiekający i gazowo płomienny niespiekający.



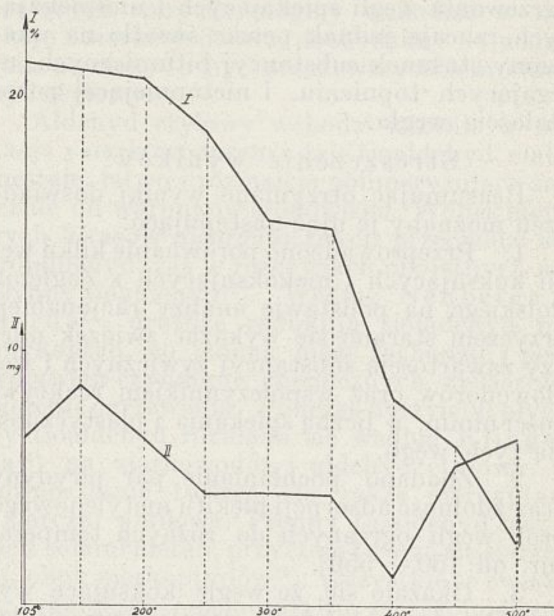
Rycina 4. Węgiel D.



Rycina 5. Węgiel Cz.

Z wykresów widać, że w wypadku węgla koksowniczego następuje pod wpływem działania temperatury szybka depolimeryzacja substancyj bitumicznych, uwidoczniona nagłym wzrostem ilości pochłoniętych par pirydyny. Natomiast liczba adsorbcji błękitu metylenowego z 5,1 *mg* dla węgla suszonego spada dość szybko tak, że już w *t* 400° jest w warunkach pomiaru nie do uchwycenia. Moment ten schodzi się właśnie z okresem maksymalnej depolimeryzacji węgla w stanie plastycznym.

W przypadku węgla D stopień depolimeryzacji jest mniejszy, występuje również wybitne maksymum, poczem krzywa zaczyna gwałtownie spadać, krzywa adsorbcji błękitu metylenowego jest wyższa dla węgla ogrzanego do 105°, wynosi bowiem 10,4 *mg*, później w miarę wzrostu temperatury stopniowo spada osiągając minimum osiągając 2,6 *mg* właśnie w chwili, kiedy depolimeryzacja bitumin osiąga swoje maksymum. Rozpiętość między temi dwiema granicznemi wartościami jest w przypadku tego węgla mniejsza, niż w badanym węglu R. Charakter przebiegu zjawisk raczej do siebie zbliżony.



Rycina6. Węgiel D_1.

Inaczej zupełnie przedstawia się ta sprawa w przypadku, gdy użyto węgla niespiekającego. Tutaj węgiel nieogrzany wykazuje dość znaczne pochłanianie par pirydyny dochodzące do 14,03% po 48 godzinach. W miarę jednak ogrzewania do coraz wyższych temperatur zdolność pochłaniania par pirydyny stopniowo maleje, osiągając w 500° wartość 3,8%. Natomiast liczba zaadsorbowanego błękitu metylenowego jest stosunkowo bardzo wysoka, dochodzi bowiem do 18,3 *mg*. W miarę ogrzewania węgla wartość ta spada do minimum w *t* 400°, potem znowu następuje powolny wzrost. Charakterystyczny jest zatem dla węgla niespiekającego zupełnie odrębny przebieg krzywej pochłaniania par pirydyny oraz bardzo wysoka aktywność powierzchni.

Należy zwrócić uwagę na wykres ostatni ilustrujący przebieg wspomnianych wyżej procesów dla węgla D_1, który poddano uprzednio ekstrakcji pirydynowej, czyli dla t. zw. pozostałości α. Tutaj przebieg krzywej adsorbcji błękitu metylenowego jest w cha-

rakterze bardzo podobny do przebiegu tej krzywej w przypadku węgla nieekstrahowanego. Charakterystyczny jest natomiast przebieg krzywej chłonienia par pirydyny, który upodobnił się w tym przypadku prawie całkowicie do przebiegu krzywej pochłaniania węgla niespiekającego Cz, zatracając charakterystyczne dla węgla koksującego maksymum w okresie stanu plastycznego. Należy zaznaczyć, że węgiel ten nie posiadał po ekstrakcji zdolności spiekania wogóle.

Przedstawione badania, aczkolwiek dalekie od całkowitego wyjaśnienia skomplikowanych procesów, zachodzących w czasie ogrzewania węgli spiekających i niespiekających, rzucają jednak pewne światło na wzajemny stosunek substancyj bitumicznych, ulegających topnieniu, i nietopniejącej pozostałością węgla.

Streszczenie wyników.

Reasumując otrzymane wyniki doświadczeń możnaby je ująć następująco:

1. Przeprowadzono porównanie kilku węgli koksujących i niekoksujących z Zagłębia Polskiego na podstawie analizy racjonalnej, przyczem starano się wykazać związek między zawartością substancyj żywicznych i węglowodorów oraz współczynnikiem reaktywności ulmin, a liczbą spiekania i plastycznością tych węgli.

2. Zbadano pochłanianie par pirydyny oraz zdolność adsorpcji błękitu metylenowego prób węgli ogrzanych do różnych temperatur, od 150 — 550°.

3. Okazało się, że węgle koksujące wykazują własność łatwej depolimeryzacji bitumin, ujawniając maksymum w okresie, gdy zdolność adsorpcji błękitu metylenowego spada do najniższych wartości dla danego węgla. Z dwu badanych węgli koksujących węgiel o większej liczbie spiekania wykazał większą rozpiętość między temi granicznemi wartościami.

4. Krzywe przebiegu absorpcji par pirydyny i adsorpcji błękitu metylenowego przez węgiel niekoksujący wykazują całkowicie odmienny przebieg, przyczem najwyższa jest zdolność pochłaniania dla węgla tylko suszonego. Wartości te początkowo bardzo wysokie w miarę podnoszenia się temperatury stopniowo maleją.

5. Węgiel koksujący uprzednio ekstrahowany pirydyną posiadał przebieg pochłaniania par pirydyny zbliżony do przebiegu charakteryzującego węgiel niekoksujący, natomiast adsorpcja błękitu metylenowego naogół nie uległa zmianie.

SUMMARY.

1. A comparison, based on the method of rational analysis has been made of a number of Polish coking and non-coking coals, with the object of establishing a connexion between the content of hydrocarbons and resins, as well as between the reactivity index of the ulmins, and the caking index and plasticity of these coals.

2. The absorptive capacity for pyridine vapour, and the adsorptive capacity for methylene blue of coals heated at various temperatures (from 150° to 550° Centigrade) have been determined and the results obtained have been expressed graphically.

3. It has been found that coking coals exhibit intense depolymerisation of bitumins, which attains a maximum at the point at which adsorption of methylene blue is at a minimum for a given coal. Of the two coking coals examined, that with the higher caking index exhibited the wider interval between these limiting values.

4. The curves illustrating absorption of pyridine vapour and adsorption of methylene blue by non-coking coals are entirely different from the above, the pyridine vapour absorption capacity being greatest for coals not heated, but only dried at 105° C. This value, which is initially very high, gradually falls as the temperature at which the coals had been heated is raised.

5. Coking coal previously extracted with pyridine has a pyridine vapour absorption curve similar to that given by non-coking coals, whilst adsorption of methylene blue is unaffected.

Związki siarki w spirytusie[1)]

Les composés du soufre dans l'alcool

T. CHRZĄSZCZ i J. RESZETNIAK

Zakład Technologji Rolniczej Uniwersytetu Poznańskiego

Nadeszło 15 maja 1934

Badania nasze nad spirytusem gorzelń rolniczych, przeprowadzone dwukrotnie na wielką skalę, wykazały[2)], że skład i własności degustacyjne spirytusu zależą od jakości i zdrowotności surowca gorzelniczego, sposobu jego przerobu i mocy pędzonego spirytusu. W warunkach normalnych jakość spirytusu jest tem lepsza, im wyższej mocy odpędza go aparat dystylacyjny. Jest rzeczą szczególniejszą, że niektóre spirytusy wysokiej mocy bo nawet powyżej 94°Tr., mimo stosunkowo dobrych własności analitycznych, wykazy-

---

1) Odczyt wygłoszony dnia 28 marca b. r. na III Międzynarodowym Kongresie technologji i chemji przemysłu rolnego w Paryżu.

2) T. Chrząszcz, A. Kłodnicki i J. Suchodolski. Przemysł Chem. 13, 257, (1929), oraz T. Chrząszcz i J. Reszetniak — tamże 14, 415, (1930).

wały ujemne własności degustacyjne, jak: woń cebulową, czosnkową, zgniłej kapusty i inne szczególne, co również jakkolwiek w bardzo małym stopniu można czasami stwierdzić i w spirytusie rektyfikowanym. Ponieważ podobny zapach wykazują różne związki siarkoorganiczne, a nadto ponieważ w niektórych gorzelniach nawet przy dobrej robocie zjawia się podczas fermentacji zacieru woń siarkowodoru, przeto należy przypuszczać, że ujemne własności degustacyjne spirytusu, względnie rektyfikatu, pozostają w jakiejś zależności od powyższych związków siarki.

Zdolność tworzenia się siarkowodoru w cieczach fermentujących została najpierw stwierdzona w przemyśle winnym w roku 1869[3]). Zagadnieniem tym zajmuje się następnie szereg badaczy. Pozzi-Escot[4]) znajduje siarkowodór podczas fermentacji alkoholowej w cieczach zawierających siarczyny lub siarkę, zaś stosunkowo dużo spotyka go w gorzelniach w zacierach melasowych. Podobnie stwierdzają Nastucoff[5]), Chowrenko[6]), Kossowicz[7]) i inni. Neuberg i Welde[8]) wskazują na związki organiczne zawierające siarkę, z których podczas fermentacji alkoholowej może tworzyć się siarkowodór. Ilość wydzielanego siarkowodoru zależy według Willa[9]), Chowrenki[10]) i innych od siły redukcyjnej drożdży, temperatury fermentacji i składu cieczy fermentacyjnej.

Według obserwacji jednego z nas (Chrząszcz) siarkowodór występuje w moszczu jabłkowym zaraz zpoczątku, gdy fermentacja jest jeszcze słaba, natomiast przy fermentacji zacierów ziemniaczanych w niektórych gorzelniach, wydzielanie się siarkowodoru następuje drugiego dnia, właśnie gdy zacier ulega już żywej fermentacji. Zwykle to wydzielanie się siarkowodoru trwa szereg godzin, stopniowo przybierając na sile a następnie słabnąc tak, że popołudniu drugiego dnia, zatem w okresie najżywszej fermentacji ustaje całkowicie. Należy jeszcze nadmienić, że ten zapach nie jest czysto siarkowodorowy, ale raczej lekko czosnkowy. Spirytus otrzymany z takiego zacieru nie wykazuje obecności siarkowodoru; nie można go było stwierdzić ani zapachem, ani reakcją charakterystyczną. Wobec tego należałoby przypuszczać, że siarkowodór uszedł całkowicie z takiego zacieru podczas jego fermentacji,

[3]) J. Nessler. Die Bereitung etc. des Weines. 1898. Stuttgard.
[4]) M. E. Pozzi-Escot. Bull. Soc. Chim. **27**, 692, (1902), oraz Bull. Soc. Chim. de Sucr. et Dist. **21**, 1007 i 1071 (1904).
[5]) A. Nastucoff. Ann. l'Institut Pasteur 1895, str. 766)
[6]) M. A. Chowrenko. Z. physiol. Chem. **80**, 253 (1912)
[7]) A. Kossowicz. Z. Gärungsphysiol. **2**, 87, (1912).
[8]) C. Neuberg i E. Welde. Biochem. Z. **67**, 111, (1924.
[9]) H. Will. Z. ges. Brauw. **28**, 108, (1905).
[10]) l. c.

względnie podczas dystylacji spirytusu. Gdyby tak było rzeczywiście, to złe własności degustacyjne takiego spirytusu nie mogłyby pochodzić od siarkowodoru, względnie jego pochodnych.

Tworzenie się osadów w zegarach oraz w zbiornikach spirytusowych, które, jak o tem piszemy na innem miejscu[11]), składają się głównie z siarczków, siarczanów i merkaptydów żelaza i miedzi, wskazuje, że siarkowodór musi się znajdować w spirytusie, lecz widocznie ulega zaraz takim zmianom, że go tam w stanie wolnym stwierdzić nie można. Rozważając, który ze składników zanieczyszczających spirytus mógłby wchodzić w reakcję z siarkowodorem, dochodzimy do wniosku, że może to być przedewszystkiem aldehyd etylowy.

Aldehyd etylowy wchodzi istotnie w reakcje z siarkowodorem i daje tioaldehyd, ciało niestałe, łatwo i rozmaicie polimeryzujące zależnie od warunków środowiska. Wobec mocnych kwasów nieorganicznych przechodzi na trójaldehyd, zaś w rozczynach obojętnych na płynny tioaldehyd[12]). Według Neuberga i Norda[13]) drożdże redukują tioladehyd na merkaptan, co jednak może zachodzić i pod wpływem czynników chemicznych, zwłaszcza podczas ogrzewania. Podczas dystylacji płynny tioaldehyd rozkłada się według Klingera[14]) na siarkowodór i aldehyd etylowy, a równocześnie tworzą się także merkaptan i siarczki alkilowe. Płynny tioaldehyd łączy się z solami metali, przyczem tworzą się siarczki, obok merkaptydów[15]). Wszystkie te związki organiczne odznaczają się szczególniejszą, ostrą, przejmującą i długo utrzymującą się wonią.

Ponieważ w spirytusie surowym, a także i rektyfikowanym znajduje się aldehyd etylowy, który tworzy się podczas fermentacji zacieru gorzelniczego, przeto należy przyjąć, że w wypadkach tworzenia się siarkowodoru podczas fermentacji alkoholowej, wchodzi tenże w reakcje z aldehydem etylowym. Celem sprawdzenia tego rozumowania przeprowadziliśmy następujące badania. Przyrządzono rozczyny alkoholowe o zawartości:

Nr.	alkoholu	aldehydu etylowego	kwasu octowego
1.	10%	5,000%	0,240%
2.	10%	0,025%	0,240%
3.	85%	5,000%	0,005%
4.	85%	0,025%	0,005%

5. z rozczynu o składzie jak nr. 2 przyrządz. dystylat.
6. „ „ „ 4 „ „

[11]) Przemysł Chem. **18**, 364 (1934).
[12]) E. Baumann i E. Fromm. Ber. **22**, 2600 (1889); **23**, 67, (1890); **24**, 1466, (1891).
[13]) C. Neuberg i F. F. Nord. Ber. **47** 2264, (1914).
[14]) H. Klinger. Ber. **32**, 2194 (1899).
[15]) P. Borgstrom, L. M. Ellis i E. E. Reid. J. Am. Chem. Soc. **51**, 3649, (1929). W. E. Duncan, E. Ott i E. E. Reid. Ind. Eng. Chem. **23**, 381 (1931).

Każdy z rozczynów Nr. 1, 2, 3, 4, o pojemności 150 cm^3 wysycano siarkowodorem przez 1 *godz.* Próbki Nr. 5, 6 przyrządzono jak nr. 2, 4, lecz po ich nasiarkowodorowaniu poddano dystylacji i odebrano z pierwszej 25 cm^3, oznaczając ten dystylat jako nr. 5, zaś z drugiej oddystylowano 100 cm^3 i oznaczono go nr. 6. Wszystkie te próbki wykazały zapach siarkowodoru, były klarowne i tę klarowność utrzymały mimo ich rozcieńczenia. Następnie płyny te zakorkowano szczelnie i badano po upływie 12, 36 i 60 godzin, oraz 6 i 7 dni. Wynik tych badań podaje tablica I.

Po upływie 8 dni próby Nr. 1, 2, wyekstraktowano eterem, po którego odparowaniu otrzymano płyn, krzepnący przy — 8°, posiadający własności surowego płynnego tioaldehydu.

Z badań powyższych wynika, że siarkowodór wprowadzony nawet w nadmiarze do rozczynu alkoholowego, zawierającego aldehyd etylowy, stopniowo zanika, wchodząc w reakcję z tymże aldehydem w ten sposób, że już wówczas siarkowodoru reakcjami charakterystycznemi wykryć nie można. W naszym wypadku już po 8 dniach znikła woń siarkowodoru we wszystkich próbach, a wystąpił zapach czosnkowy, świadczący o tioaldehydzie, którego obecność w formie polimeryzatu, została stwierdzona w próbkach Nr. 1 i 2. Reakcja nie zatrzymuje się jednak na tym związku, lecz idzie dalej w kierunku merkaptanu, jak wskazują próbki Nr. 1 i 3. Ilość alkoholu i kwasu octowego w rozczynie zdają się być bez większego wpływu na przebieg tych procesu, co jednak wymaga jeszcze dalszych badań.

Przy tej sposobności chodziło nam o zba-

TABLICA I.

Po upływie		Rozczyny				Dystylaty	
		Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6
		wykazywały					
12 *godz.*	zapach	silny H_2S i słabo-czosnkowy	H_2S	silny H_2S i silnie czosnkowy	H_2S	H_2S	H_2S
	klarowność płynu	mętna	opalizująca	słaba	dobra	dobra	słaba
	po rozcieńczeniu	mętna	opalizująca	silnie mętna	opalizująca	dobra	słabo opalizująca
	Reakcja: na H_2S	silny osad	silny osad	silny osad	silny osad	silny osad	silny osad
	na merkaptany	ujemna	ujemna	niewyraźna	ujemna	ujemna	ujemna
	na siarczany	ujemna	ujemna	ujemna	ujemna	ujemna	ujemna
36 *godz.*	zapach	słaby H_2S i silnie czosnkowy	H_2S i słabo czosnkowy	b. słaby H_2S i silnie czosnkowy	H_2S i słabo czosnkowy	H_2S	H_2S i słabo czosnkowy
	klarowność płynu	na dnie oleisty płyn	mętna	po rozcieńcz. oleisty płyn	jak po 12 godzinach	lekko opalizujący	po rozcieńcz. opalizujący
	Reakcja: na H_2S	wyraźna	silna	wyraźna	silna	silna	silna
	na merkaptany	niewyraźna	ujemna	bardzo słaba	ujemna	ujemna	ujemna
	na siarczany	ujemna	ujemna	ujemna	ujemna	ujemna	ujemna
60 *godz.*	zapach	tylko czosnkowy	jak wyżej	tylko czosnkowy	jak wyżej	H_2S i słabo czosnkowy	jak wyżej
	klarowność płynu	jak wyżej	silnie mętny	na dnie oleisty płyn	jak wyżej	jak wyżej	jak wyżej
	Reakcja: na H_2S	wyraźna	silna	płyn słaba	silna	silna	silna
	na merkaptany	niepewna	ujemna	bardzo słaba	ujemna	ujemna	ujemna
	na siarczany	ujemna	ujemna	ujemna	ujemna	ujemna	ujemna
7 dni	zapach	jak wyżej	tylko czosnkowy	jak wyżej	b. słaby H_2S silnie czosnkowy	tylko czosnkowy	słaby H_2S silnie czosnkowy
8 dni	zapach	jak wyżej	jak wyżej	jak wyżej	tylko czosnkowy	jak wyżej	tylko czosnkowy

danie wpływu siarkowodoru na przebieg fermentacji alkoholowej.

Dla tego celu przyrządziliśmy 10% rozczyn cukru, sacharozy, zaprawiony 0,1% KH_2PO_4; 0,1% $(NH_4)_2PO_4$ i 0,05% $MgSO_4$. Do 2 *l* tego rozczynu cukru dodano 40 *g* drożdży i starannie rozmieszano. Gdy fermentacja dobrze ruszyła, doprowadzono siarkowodór 3 razy po 10 *min* w odstępach 2 *godz*. Wprowadzenie siarkowodoru osłabiło fermentacje tak, że całkowicie ustała po upływie 1 dnia. Odfermentowanie wynosiło zaledwie 8,5°Ball, wobec czego dodano nową porcję drożdży 50 *g*. Gdy fermentacja ruszyła ponownie, doprowadzono znowu siarkowodór 6 razy po 10 *min* w odstępach co 2 *godz*. Fermentacja jakkolwiek szła teraz dalej, była jednak leniwa, a 3-go dnia ustała całkowicie, przyczem płyn wykazał odfermentowanie 5,5°Ball. Już pod koniec 2-go dnia zjawił się słaby, lecz wyraźny zapach czosnkowy, który stopniowo przybierał tak na sile, że po dalszych 36 godzinach był już duszący. Zapach ten wskazywał na wytworzenie się tioaldehydu, a równocześnie woń siarkowodoru znikła prawie zupełnie, co świadczyłoby, że proces zamiany siarkowodoru na tioaldehyd, względnie dalsze pochodne, idzie w cieczy fermentacyjnej znacznie szybciej niż w wodnych rozczynach alkoholu.

Po fermentacji, gdy znikła zupełnie woń siarkowodoru, oddystylowano z tego płynu 100 cm^3. W dystylacie wystąpiła tylko silna woń siarkowodoru, zapachu czosnkowego nie znajdywano, co wskazuje, że podczas dystylacji zacieru, znajdujący się tam tioaldehyd rozkłada się i wydziela siarkowodór.

Otrzymany dystylat zamknięto w szczelnem naczyniu i badano codziennie na jego zapach. Po upływie 7 dni znikł całkowicie zapach siarkowodoru. Po dwóch miesiącach dystylat wykazał silną woń czosnkową. Przez powolne utlenienie stężonym kwasem azotowym (według Freseniusa) otrzymano kwas siarkowy, co świadczy, że w rozczynie znajdowały się organiczne związki siarki, które uległy utlenieniu.

Na podstawie otrzymanych wyników badań można teraz wyjaśnić przyczynę pewnych ujemnych cech degustacyjnych, jaką wykazują niektóre spirytusy surowe, a czasami także i rektyfikowane. Przypuszczenie nasze, że jedną z przyczyn jest tworzący się siarkowodór, znajduje potwierdzenie. Okazuje się, że wydzielany podczas fermentacji niektórych zacierów siarkowodór, tylko częściowo ulatnia się, w znacznej zaś części wchodzi w reakcję z równocześnie tworzącym się w zacierze aldehydem etylowym, przechodząc na tioaldehyd, a może i dalsze pochodne. Podczas dystylacji takiego zacieru, wytworzony tioaldehyd rozkłada się, wydziela się siarkowodór, który zapewne częściowo uchodzi w powietrze, lecz w pewnej części idzie z parami alkoholowemi, a znajdując w nich aldehyd etylowy, wchodzi w nim w reakcję. Spirytus taki wykazuje następnie nieprzyjemną woń czosnkową lub cebulową. Jeżeli taki spirytus poddamy rektyfikacji, to proces opisany powtórzy się, t. j. znajdujący się w spirytusie surowym tioaldehyd podczas ogrzewania rozkłada się, wydziela się siarkowodór, który zapewne w znacznej części ulatnia się, lecz przecież chociaż drobne jego ilości dążą razem z parami rektyfikowanego spirytusu, a znajdując tam również drobne ilości aldehydu etylowego, łączą się z nim ponownie, wpływając ujemnie na własności degustacyjne rektyfikatu. Im więcej zostanie aldehydu w spirytusie rektyfikowanym, tem większa możność wiązania siarkowodoru, względnie tworzenia się organicznych związków siarki.

ZUSAMMENFASSUNG.

Schwefelverbindungen in Spirytus.

Unsere Untersuchungen über den Einfluss des Schwefelwasserstoffs, der bei der alkoholischen Gärung der Maische entstehen kann, gaben folgende Resultate:

1. Durch Schwefelwasserstoff wird die Hefegärung geschwächt oder sogar aufgehoben.

2. Der bei der Gärung der Maischen manchmal entstehende Schwefelwasserstoff, entweicht nur teilweise, der Rest verbindet sich mit dem Äthylaldehyd und bildet Tioäthylaldehyd.

3. Der Tioäthylaldehyd zersetzt sich beim Destillieren der vergorenen Maische und der so freigewordene Schwefelwasserstoff geht mit den Alkoholdämpfen in die Spiritusbehälter über. Auf diesem Wege trifft er mit dem Äthylaldehyd zusammen und verbindet sich mit diesem wieder zu Tioaldehyd und warscheinlich auch zu dessen Derivaten, und gibt dem Spiritus den eigentümlichen, unangenehmen Geruch, der an Knoblauch erinnert.

4. Einem ähnlichen Prozesse unterliegt der Tioäthylaldehyd bei der Rektifikation des Spiritus, wobei im Rektifikat organische Schwefelverbindungen entstehen können, die seine Degustationseigenschaften ungünstig beeinflussen.

Związki aminowe, oraz skład osadów z zegarów mierniczych i zbiorników spirytusowych

Les composés aminés et la composition des précipités dans les appareils du contrôle et dans les réservoirs d'alcool

T. CHRZĘSZCZ i J. RESZETNIAK

Zakład Technologji Rolnicze- Uniwersytetu Poznańskiego

Nadesłano 15 maja 1934

Badania nasze nad przyczyną ujemnych własności degustacyjnych spirytusu tak surowego jak i rektyfikowanego, pozwoliły wyjaśnić przyczynę smaku i zapachu czosnkowego, względnie podobnych[1]). W pracy niniejszej chcielibyśmy rozpatrzeć przyczyny wywołujące w spirytusie woń kapusty, buraków, gnilizny roślin i podobne. Przyczyny tych ujemnych cech spirytusu trzeba prawdopodobnie szukać w obecności związków aminowych.

Na obecność związków aminowych w spirytusie zwrócił uwagę Stammer[2]). Związki te o przykrej woni mają występować szczególnie w spirytusie otrzymanym z zacierów buraczanych lub melasowych, a powstawać tam przez rozkład betainy działaniem bakteryj. W brzeczce melasowej podrożdżowej ma się ich znajdować 10 — 15 *mg* w litrze, obliczonych jako metylamin. Dietrich znajduje ich więcej, bo do 0,2*g*[3]). Šťastny[4]) stwierdza, że amin występujący w spirytusie melasowym przy fabrykacji drożdży prasowanych jest trójmetylaminem.

Badania nasze nad spirytusem gorzelń rolniczych[5]) wykazały, że spirytus otrzymany z ziemniaków uszkodzonych przez mróz, a zwłaszcza zagniłych, posiada często ujemne cechy degustacyjne, mianowicie woń przypominającą zgniłą kapustę. Celem zbadania przyczyny tych ujemnych cech degustacyjnych, poddaliśmy spirytus o woni zgnilizny dystylacji połączonej z silną deflegmacją. Odebrano kilka cm^3 dystylatu, który wykazał silną woń zgnilizny; z kwasem solnym dał reakcję dymów, zaś z odczynnikiem Nesslera osad (reakcja Delepinesa), co wskazuje, że w badanym spirytusie znajdowały się aminy. W podobny sposób zbadaliśmy siedem spirytusów o woni zgniłej kapusty. Wszystkie wykazały zawartość amin.

Związki aminowe, o ile nie zostaną związane silnemi kwasami, powinny przejść podczas procesu rektyfikacji spirytusu wraz z parami alkoholowemi i znaleźć się w spirytusie rektyfikowanym.

Rzeczywiście udało nam się stwierdzić związki aminowe o woni gnilizny w spirytusie rektyfikowanym z aparatu perjodycznego. Woń ta występowała silnie tylko zaraz po rektyfikacji; w miarę magazynowania spirytusu stopniowo słabła, a wreszcie całkowicie ustąpiła, z czego należałoby wnosić, że w tych warunkach związki aminowe ulegają jakimś przemianom. Było jednak szczególniejszem to, że otrzymaliśmy także próbę spirytusu rektyfikowanego na aparacie ciągłym systemu Barbeta, który wykazywał nienormalny zapach. Przez dystylacje deflegmacyjną otrzymaliśmy partję, która dała wyraźną reakcję na aminy. Spirytus ten zadany kwasem siarkowym dał natomiast dystylat o zupełnie normalnym zapachu i smaku.

Badania osadów ze zbiorników spirytusowych, o czem mówimy niżej, pozwoliły nam stwierdzić obecność jeszcze jednego związku azotowego a mianowicie cyjanu. Otrzymaliśmy w jednym wypadku słabą, jednak całkiem wyraźną reakcję żelazocyjanową, co wskazywałoby, że związki aminowe w pewnych warunkach mogą ulegać w spirytusie przemianom aż do wytworzenia związków cyjanowych.

Z badań powyższych wynika, że zapach i smak przypominający w spirytusie kapustę i zgniliznę pochodzą od obecności związków aminowych, które o ile nie zostaną związane silnemi kwasami, to przechodzą podczas dystylacji do spirytusu rektyfikowanego, pogarszając jego własności degustacyjne.

Osady z zegarów mierniczych i zbiorników spirytusowych.

Zjawisko występowania osadów w zegarach mierniczych spirytusowych, oraz w zbiornikach spirytusowych było znane oddawna. W niektórych gorzelniach zbiera się w zegarach spirytusowych tak wiele tego osadu, że te przestają działać prawidłowo. Należy jeszcze zaznaczyć, że w zegarach mierniczych i w zbiornikach surówki spirytusowej spotyka się zwykle osady czarne, natomiast w aparatach rektyfikacyjnych są one barwy ciemno czerwonej do brunatnej. Otrzymane

[1]) T. Chrząszcz i J. Reszetniak. Przemysł Chem. **18**, 360 (1934).
[2]) Stammer. Die Brantweinindustrie 2 Aufl. str. 783.
[3]) W. Dietrich. Z. Spirit.-Ind. **56**, 220 (1933).
[4]) J. Šťastny. Acidimetrie v kvasnem prúmyslu, Praha 127 (1931).
[5]) T. Chrząszcz i J. Reszetniak. Przemysł Chem. **14**, 415 (1930).

osady poddaliśmy badaniu, czego wynik okazał się następujący:

1. Osad z zegara spirytusowego gorzelni ziemniaczanej

	Gorzelnia A.	Gorzelnia B.
Siarki.	15,25%	20,86%
w tem siarki związków organicznych.	0,06 ,,	0,03 ,,
merkaptanu	reakcja ujemna	ujemna
miedzi (Cu)	45,42%	63,81%
żelaza (Fe_2O_3)	0,04 ,,	1,11 ,,
cyny, cynku, ołowiu	0,00 ,,	0,00 ,,

2. Osad z zegara spirytusowego drożdżowni melasowej.

Siarki.	22,87%
straty osadu przez prażenie	9,81 ,,
merkaptanu	wyraźna reakcja
miedzi (CuO)	68,97%
żelaza, cyny, cynku, ołowiu	0,00 ,,
związków nierozpuszczalnych w kwasie azotowym	0,05 ,,

3. Osad z dużego zbiornika surowego spirytusu w rektyfikacji.

Straty osadu przez prażen.	19,15%
kwasu siarkowego (SO_4)	ślady
merkaptanu	reakcja ujemna
cyjanu	reakcja słaba, lecz wyraźna
żelaza (Fe_2O_3)	63,76%
miedzi	0,00 ,,
ołowiu (PbO)	0,51 ,,
cyny (SnO)	0,08 ,,
cynku	0,00 ,,
związków nierozpuszczalnych w kwasie azotowym	15,31 ,,

4. Osad z kondensatora aparatu rektyfikacyjnego Barbeta.

Siarki.	21,60%
w tem siarki związków organicznych.	0,90 ,,
merkaptany	wyraźna reakcja
miedzi (Cu)	36,76%
żelaza ($F_{,2}O_3$)	2,11 ,,
cyny, cynku, ołowiu.	0,00 ,,
związków nierozpuszczalnych w kwasie azotowym	1,38 ,,

5. Osad ze zbiornika spirytusu rektyfikowanego.

Osadu bardzo mało, więc badano go tylko jakościowo.

Część osadu rozpuszczalna w wodzie	redukuje amoniakalny roztwór azotanu srebrowego, a przy ogrzewaniu daje zapach kwasu mrówkowego.
Część nierozpusz. w wodzie.	
żelaza	silna reakcja
miedzi, cyny, cynku, ołowiu	0,00%

Z badań powyższych wynika przedewszystkiem, że skład osadu zależy od metalu, z jakim stykał się spirytus. Tam gdzie był w zetknięciu z miedzią, głównym składnikiem osadu jest miedź, gdzie zaś stykał się z żelazem, jak np. w zbiornikach spirytusowych, głównym składnikiem osadu jest żelazo. Inne metale występują w osadach tylko w bardzo małych ilościach, albo brak ich zupełnie. Metale te znajdują się najczęściej w związkach z siarką, którą też spotyka się w osadach w dużej ilości. Zwykle są to siarczki, w małych ilościach siarczany lub merkaptydy; obecność tych ostatnich stwierdziliśmy na podstawie charakterystycznego zapachu wydzielanego merkaptanu w dystylacie z wodorotlenkiem sodowym zakwaszonym kwasem solnym, oraz reakcją barwną Denigesa z nitroprusydkiem sodowym. Na szczególniejszą uwagę zasługuje stwierdzenie w osadzie mrówczanu żelaza, oraz cyjanków metali. Metale mogą także występować w stanie wolnym. Siarczki metali tworzą się działaniem tioaldehydu na metale, jak wykazujemy niżej, względnie na ich wodorotlenki lub octany. Powstawanie wolnego metalu w osadzie tłómaczy się, według Neuberga i Norda[6]), działaniem siarczków na merkaptydy. Obecność tioaldehydu i pochodnych w spirytusie staraliśmy się wyjaśnić w poprzednich badaniach[7]).

Celem stwierdzenia działania tioaldehydu na metale, przyrządzono alkoholowy rozczyn tioaldehydu z dodatkiem 1% aldehydu etylowego, rozdzielono go na szereg próbówek, do których wstawiono sztabki: *Fe*, *Cu*, *Zn*, *Sn*, *Pb*, *Al* i mosiądzu. Po upływie dwóch tygodni tylko sztabka glinu nie wykazywała widocznego działania tioaldehydu, natomiast wszystkie inne metale były wyraźnie, względnie silnie nagryzione, przyczem przy żelazie i miedzi wydzielił się silny osad, przy mosiądzu, cynie i ołowiu był on słaby, zaś przy cynku wystąpił oleisty gęsty płyn, dający się dość łatwo oddzielić. Stopień nagryzienia, oceniany na podstawie wydzielonego osadu, można w przybliżeniu przedstawić następującym stosunkiem:

$$Fe : Zn : Cu : \text{mosiądzu} : Pb : Sn : Al = \\ = 100 : 25 : 1 : 0{,}7 : 0{,}7 : 0{,}3 : 0{,}0.$$

Tem się tłómaczy także łatwość tworzenia się osadów i gromadzenia się ich w zegarach spirytusowych, kondensatorach lub zbiornikach spirytusowych.

ZUSAMMENFASSUNG.

Aminoverbindungen im Spiritus und die Zusammensetzung der Niederschläge aus Spiritusmessuhren und Spiritusbehältern.

Unsere Untersuchungen über die Verunreinigungen des

[6]) C. Neuberg i F. F. Nord. Ber. **47**, 2264 (1914).
[7]) l. c.

Spiritus und die Zusammensetzung der Niederschläge aus den Spiritusmessuhren und Spiritusbehältern haben folgendes ergeben:

1) Der Fäulnis-oder Kohlgeruch, der im Rohspiritus und manchmal auch im Rektifikat angetroffen wird, ist auf die Anwesenheit von Aminoverbindungen zurückzuführen.

2) Die Niederschläge der Messuhren und Spiritussammelgefässe bestehen aus Sulfiden des Kupfers, des Eisens, weiter des Bleies und des Zinns, in geringerer Menge aus ihren Merkaptiden, und in noch weit kleinerer Menge aus Sulfaten. In einem Falle sind sogar Cyanverbindungen und in einem anderen Formiate festgestellt worden. Ferner können im Niederschlag auch freie Metalle und in Salpetersäure unlösliche Verbindungen auftreten (Sand).

3) Die in den Niederschlägen vorkommenden Sulfide und deren Derivate, entstehen hauptsächlich durch die Wirkung des Tioäthylaldehydes auf die betreffenden Metalle. Es wurde auch der Wirkungsgrad des Tioäthylaldehydes auf die verschiedenen Metalle, die in den Brennereien vorkommen, angegeben.

Nowy przyrząd laboratoryjny do pirogenezy

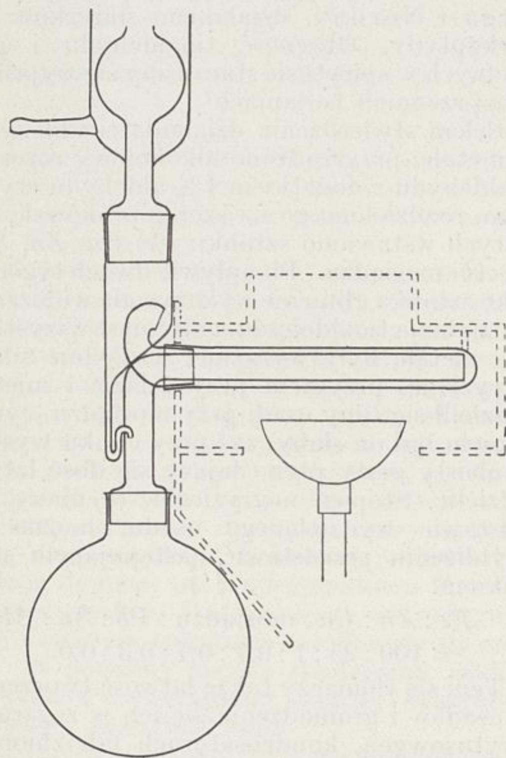
Un nouvel appareil de laboratoire pour l'etude de pyrogénèse

J. DOLIŃSKI

Gazownia Miejska w Krakowie

Nadeszło 20 lutego 1834

W toku prac przeprowadzanych w laboratorjum krakowskiej gazowni nasunęła się potrzeba sporządzenia większej ilości dwufenilu $(C_6 H_5)_2$, który otrzymuje się przez pirogenetyczne odszczepienie wodoru z benzenu. Zalecana w tym celu aparatura, wymieniana w znanych podręcznikach, jak Vanino: Handbuch d. präp. Chemie, Houben-Weyl: Die Methoden d.organ. Chemie i t. d., jest niedogodna. Dla ułatwienia pracy skonstruowałem przyrząd kwarcowy (rycina 1), który zastosowano z powodzeniem; uważam zatem za wskazane podanie krótkiego jego opisu. Jak wskazuje rysunek, właściwy przyrząd połączony jest szlifem z kolbą zawierającą materjał, który ma być poddany pirogenezie. Pary przechodzą przez wewnętrzną boczną rurę i zawracają wzdłuż ścian rury zewnętrznej, rozgrzanej palnikiem umieszczonym w nasuniętym piecyku azbestowym. Wchodzą dalej do rozdzielacza par, a po ochłodzeniu w chłodnicy spływają zpowrotem do kolby. Przy syntezie dwufenilu, związek ten, trudniej lotny, gromadzi się w kolbie w coraz większych ilościach. Ponieważ boczna rura zewnętrzna zaopatrzona jest w szlif, można łatwo umieszczać w niej katalizatory i oczyszczać w razie osadzenia się węgla. Aparat raz uregulowany działał sprawnie bez dozoru.



Rycina 1.

Sądzę, że aparat taki można stosować w analogicznych wypadkach, gdy tworzący się związek usuwa się z dalszej reakcji przez to, że ma wyższy punkt wrzenia, lub przez to, że jest łatwo lotny i nie powraca już do obiegu.

RÉSUMÉ.

On a construit un appareil de laboratoire en quartz qui facilite les réactions pyrogénétiques. On voit la construction de l'appareil sur le dessin; quant à son fonctionnement, il est evident. Un tube en quartz recourbé horizontalement, dans lequel a lieu la réaction, est entouré d'une enveloppe en asbeste.

Cet appareil a été essayé pour les réactions de la préparation synthétique du diphényle à partir du benzène et pour d'autres réactions du même genre.

Elektrotermiczne wytwarzanie tlenku azotu w świetle badań nad dysocjacją

La synthèse électrothermique du dioxyd d'azote au point de vue des recherches sur la dissociation

WALENTY DOMINIK

Zakład Chemji Nieorganicznej Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie

Nadeszło 2 maja 1934

I. Stan obecny zapatrywań na powstawanie *NO*.

Proces wytwarzania tlenków azotu na drodze elektrotermicznej, w którego opracowaniu tak wybitną rolę odegrał profesor Dr. Ignacy Mościcki, późniejszy Prezydent Rzeczypospolitej Polskiej, był i jest od czasu do czasu przedmiotem wielostronnych badań, które doprowadziły do stworzenia hipotezy o mechaniźmie tej reakcji. Hipoteza ta według Nernsta[1]) i jego szkoły daje się w streszczeniu przedstawić następująco:

Przy wysokich temperaturach, począwszy mniej więcej od 1200⁰ wzwyż, ustala się między cząsteczkami dwuatomowemi azotu i cząsteczkami dwuatomowemi tlenu stan równowagi, charakteryzujący się coraz obfitszem, w miarę podwyższania temperatury, powstawaniem tlenku azotu, którego stężenie, zależnie od temperatury, ma odpowiadać wartościom następującym:

						przez ekstrapolację	
T (abs) . .	1500⁰	2000⁰	2200⁰	2500⁰	3000⁰	4000⁰	5000⁰
%*NO*. . .	0,10	0,61	1,00	1,79	3,57	8,0	13,0

Wartości powyższe otrzymał Nernst i jego współpracownicy przez podgrzanie mieszaniny azotu i tlenu do znanej temperatury i następne „zamrożenie" odpowiadającego tej temperaturze stanu równowagi. Zamrożenie to odbywało się przez nagłe ostudzenie rozgrzanej mieszaniny do temperatury niskiej, przy której tlenek azotu nie ulega dostatecznie szybko rozkładowi.

Hipotezą jest tutaj istnienie tlenku azotu przy temperaturze wysokiej, a opiera się to przypuszczenie na doświadczeniu, stwierdzającem obecność *NO* przy temperaturach niskich, przy których po dokonaniu „zamrożenia" możemy tę obecność wykryć zapomocą znanych reakcyj.

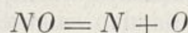
Hipoteza powyższa ma tak wielkie cechy prawdopodobieństwa, że mimo pewnych doświadczeń, nie pozostających z nią w zgodzie, zyskała powszechne uznanie i jest podawana we wszystkich podręcznikach chemicznych.

II. Zastrzeżenia.

Z doświadczeń, niebędących z nią w zupełnej zgodzie, należy przytoczyć przedewszystkiem:

1) Badania Habera i Königa[2]) nad otrzymywaniem *NO* w łuku elektrycznym pod zmniejszonem ciśnieniem.

2) Obserwacje Leblanca i Nüranena[3]), które doprowadziły Leblanc'a do wyrażenia poglądu, że przy temperaturze około 3000⁰ reakcja rozpadu tlenku azotu przechodzi jednocząsteczkowo:



$$NO = N + O$$

Jednocząsteczkowy przebieg tej reakcji wobec kataliz tora platynowego przy niższych temperaturach stwierdzają również Zawadzki i Perliński[3a]).

3) Obserwacje K. T. Birge'a[4]), C. A. Mackay'a[5]) i innych, świadczące, że N_2 jest cząsteczką trwalszą niż *NO*. Jeżeli więc N_2 przy wysokiej temperaturze w coraz większym stopniu dyssocjuje, o czem świadczy widmo atomowego azotu, byłoby dziwnem, dlaczego *NO* w coraz większych stężeniach powstaje.

4) Zjawisko płomienia obserwowane ponad łukiem elektrycznym świadczy, że w łuku powstaje dużo produktów zdatnych do reagowania. Ponieważ *NO* znajdujemy niewiele, więc musi się podejrzewać powstawanie innych produktów, prawdopodobnie atomów.

Haber i König, wytwarzając *NO* pod zmniejszonem ciśnieniem, otrzymali stężenia tlenku azotu znacznie wyższe, niż je osiągano pod ciśnieniem zwyczajnem.

Widać to z następujących zestawień:

Muthmann i Hoffer[6]):

Ciśnienie zwyczajne, napięcie zmienne. Znaleziono w powietrzu 3,6 — 6,7% objętościowych *NO*.

Haber i König:

Ciśnienie 100 *mm* słupa *Hg*.

[1]) Literatura zebrana jest w dziełkach:
B. Waeser: Die Luftstickstoffindustrie. Leipzig. 1922.
G. Brion; Luftsalpeter, Berlin 1912.

[2]) Z. Elektrochem. 13. 725. (1907).
[3]) Z. Elektrochem. 13. 297. (1907).
[3a]) Chem. Zentr. I. 3014 (1934).
[4]) Chem. Zentr. I. 481. (1929).
[5]) Chem. Zentr. I. 466. (1925).
[6]) Berl. Ber. (1903). 438.

skład gazów wyjściowych zmienny:

I.	20,9% obj O_2	79,1% N_2% obj	NO	9,8 %
II.	48,9% „ „	51,1% „ „	„	14,4 %
III.	44,4% „ „	55,6% „ „	„	14,3 %
IV.	75,0% „ „	25,0% „ „	„	12,77%
V.	81,7% „ „	18,3% „ „	„	12,1 %

W reakcji $N_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,NO$, jako posiadającej stosunek ilości cząsteczek produktów reakcji do ilości cząsteczek substratów reakcji równy 1, nie zależy stężenie produktów reakcji od ciśnienia. Tymczasem rezultaty otrzymane przez Habera i Königa przemawiają za tem, że zależność taka w danym wypadku istnieje.

Autorowie próbowali to wyjaśnić szczególnym wpływem elektryczności, co jednak nie wygląda przekonywująco.

Także Briner i Durand[7]) osiągali pod zmniejszonem ciśnieniem większe wydajności NO. Ci sami autorowie (jak zresztą i inni np. Brode lub König) stwierdzili, że można też znacznie zwiększyć wydajności NO przez chłodzenie do bardzo niskich temperatur. Wtedy jednak następuje wyeliminowanie tlenków azotu z fazy gazowej, wobec czego umożliwia się powstawanie nowych ilości produktów reakcji. Te ostatnie wyniki nie mają więc znaczenia dla poruszonego tutaj zagadnienia.

Mimo wspomnianych zastrzeżeń ustaliło się zapatrywanie, że w wypadku NO mamy do czynienia z substancją, która posiada dwa przedziały trwałości t. j. od zera bezwzględnego do mniej więcej 1000° (inni podają jako granicę 520°)[8]) i od około 1200° wzwyż. Przytem przedział do 1000° (520°) uważa się za przedział równowagi fałszywej.

Nie zwraca się jednak uwagi na to, że jeżeliby to zapatrywanie było słuszne, to przy spalaniu amonjaku w tym właśnie przedziale temperatur nie powinienby tlenek azotu powstawać z atomów N, pozostałych po spaleniu wodoru, zawartego w amonjaku.

Naogół niewielką ilość substancyj zalicza się do grupy ciał, posiadających rzekomo podobnie jak NO dwa obszary trwałości. Należy tu wymienić H_2O_2, O_3, C_2H_2, NH_3.

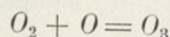
Jednak co do H_2O_2 i C_2H_2, sama wieloatomowość ich cząsteczki przemawia za tem, że są one wtórnemi produktami, powstałemi przy niższej temperaturze z rodników — OH względnie $\equiv CH$, których obecność przy wyższych temperaturach jest prawdopodobna, czy to ze względów na wyniki badań widmowych[9]) (OH), czy w związku z powstawaniem innych produktów ich polimeryzacji (C_6H_6 z CH).

Co do O_3 również jedynem przekonywującem wyjaśnieniem jest to, że przy wyższej temperaturze zachodzi dyssocjacja:



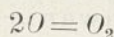
$$O_2 = 2\,O$$

Po zamrożeniu tego stanu zachodzą dopiero reakcje:



$$O_2 + O = O_3$$

oraz



$$2O = O_2$$

Gdy jednak stężenie O_2 jest duże w porównaniu ze stężeniem O, przeważa reakcja pierwsza nad reakcją drugą.

Z amonjakiem, który w przeciwieństwie do poprzednio wymienionych ciał jest w zwykłych warunkach zupełnie trwały, jest pewna trudność w interpretacji jego powstawania w łuku elektrycznym. Wiadomo bowiem, że można go otrzymać przy temperaturze kilkuset stopni, podczas gdy przy ogrzewaniu powyżej 1000° ulega on rozkładowi. Dlatego Maxted[10]) staje na stanowisku, że amonjak ma również dwa przedziały trwałości i że powstaje on w rzeczywistości w łuku elektrycznym.

Hypoteza Maxteda pozostaje jednak w niezgodzie z powszechnie obserwowanem zjawiskiem, że cząsteczki skomplikowane ulegają przy podwyższeniu temperatury dyssocjacji na mniej skomplikowane. Nawet przecież atomy ulegają w wysokich temperaturach dyssocjacji na jony, trudno więc jest chemikowi pogodzić się z myślą, że tak nietrwały układ jak NH_3 może powstawać w temperaturach łuku elektrycznego. Również zasada Le Chateliera kłóci się z możnością powstawania NH_3 w temperaturze łuku. Reakcja $N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$ o ile zachodzi w temperaturze iskry elektrycznej, powinnaby być endotermiczna, zaś rozpad NH_3 w tych warunkach byłby egzotermiczny. Nie znamy jednak egzotermicznych odwracalnych reakcyj dyssocjacji.

III. Hipoteza o wtórnem powstawaniu NH_3 i NO.

Co do powstawania tlenku azotu z N_2 i O_2 tych zastrzeżeń niema. Cząsteczka NO nie należy do skomplikowanych. Ale właśnie nieprawdopodobieństwo powstawania NH_3 w łuku skłania do poszukiwania innego ogólniejszego sposobu wyjaśnienia podobnych reakcyj. Dla powstawania amonjaku przy wysokiej temperaturze narzuca się zespół reakcyj następujący:

Wysoka temperatura:

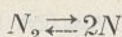
---

[7]) Compt. rend. **144**. 694 i **145**. 248.

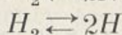
[8]) P. M. Vèzes. Leçons de Chimie physique. Paris 1927. str. 407.

[9]) N. p. L. Johnston i D. H. Dawson. Chem. Zentr. I. 659. 1934.

[10]) J. Chem. Soc. **113**. 168. 386 (1918).

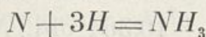


$$N_2 \rightleftarrows 2N$$

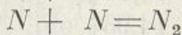


$$H_2 \rightleftarrows 2H$$

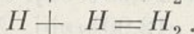
Niska temperatura:



$$N + 3H = NH_3$$



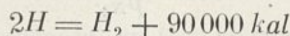
$$N + N = N_2$$



$$H + H = H_2 .$$

Opierając się na rezultatach G. L. Wendta i J. E. Snydera[11]), którzy znaleźli przy wyładowaniach elektrycznych tak w mieszaninie $3H_2 + N_2$ jak też i w NH_3 równowagę przy 4,1% NH_3 (ciśnienie 733 *mm Hg*), możemy rozumować w sposób następujący:

Wodór przy wyładowaniach elektrycznych rozpada się na atomy. Dzieje się to zresztą także i przy uzyskaniu wysokiej temperatury przez ogrzewanie. Stopień dyssocjacji oznaczył przy różnych temperaturach I. Langmuir[12]), który zużytkował nawet tę dyssocjację do celów technicznych, mianowicie do spawania metali zapomocą ciepła reakcji:



$$2H = H_2 + 90\,000\ kal$$

Według Langmuira stopień dyssocjacji wodoru przy różnych temperaturach przedstawia się pod ciśnieniem 760 mm słupa rtęci następująco:

temp. abs. . .	2000°	2300°	2500°	3100°	3500°
stopień dyssoc. .	0,0033	0,014	0,01	0,17	0,34
% *H* atomowego	0,66	2,76	6,00	29,0	50,7

Należy się więc spodziewać, że rezultatem wyładowań elektrycznych w pracy wymienionych badaczy było wytworzenie tak przy wyjściu z amonjaku jak i z mieszaniny $N_2 + 3\,H_2$ wysokiego stężenia atomowego wodoru.

Z doświadczeń Lewisa[13]) wiemy, że amonjak powstaje z azotu i wodoru bez katalizatora, gdy oba gazy są aktywowane, co skłonni jesteśmy rozumieć w ten sposób, że oba są zdyssocjowane na atomy. Gdy jest zdyssocjowany tylko wodór albo tylko azot, niema pewności, że amonjak powstaje. Jeżeli więc powstawanie amonjaku łączymy z powstawaniem atomowego wodoru, to doświadczenia Lewisa każą przypuszczać, że obok atomów wodoru muszą w łuku być również atomy azotu, jeżeli amonjak może powstać. Nie wszystek wodór atomowy przejdzie w reakcji wtórnej na NH_3, gdyż będzie także powstawał H_2. Ponieważ w reakcjach między atomami (względnie rodnikami) opory reakcyjne według różnych obserwacyj są minimalne, możemy przyjąć w przybliżeniu, że są one równe zeru.

Spółczynniki szybkości wchodzących w grę reakcyj, t. j.

$$dH_2 = k_1\,(H)^2\,dt$$

$$dNH_3 = k_2\,(N)\cdot(H)^3\,dt$$

$$dN_2 = k_3\,(N)^2\,dt$$

będą zatem zależne tylko od ruchliwości atomów *H* oraz *N*, wobec czego można przypuszczać, że będzie:

$$k_1 > k_2 > k_3$$

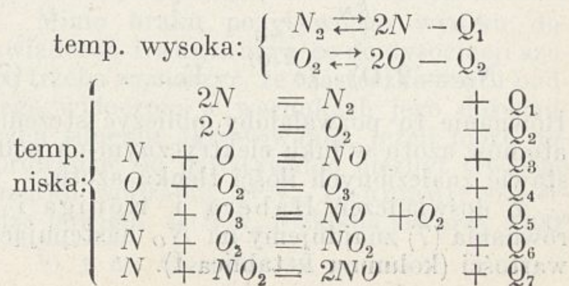
Z tego wniosek, że należy się przy oziębianiu tak z tytułu niższego rzędu reakcji, jak z tytułu „*k*" jak wreszcie i z tytułu stężenia *H* spodziewać przedewszystkiem powstawania dwuatomowych cząsteczek wodoru. Jeżeli w doświadczeniu otrzymuje się 4,1% NH_3, to należy sądzić, że stanowi równowagi dyssocjacyjnej w takim układzie odpowiada stężenie atomowego azotu większe niż 4,1%.

Powstawanie amonjaku w łuku elektrycznym nadawałoby się bardzo jako objekt badań, na którym niewątpliwie możnaby stwierdzić, czy amonjak istnieje w temperaturze łuku, czy też jest tylko produktem reakcji wtórnej, zachodzącej między atomami. Wyładowania pod zmniejszonem ciśnieniem powinny przy zachowaniu jednakowych zresztą warunków doprowadzić do mniejszych stężeń amonjaku, niż wyładowania pod zwyczajnem ciśnieniem. W przeciwnym razie musiałoby być zakwestjonowane prawo Le Chateliera albo też należałoby uznać, że powstający amonjak jest produktem reakcji wtórnej. Przeprowadzenie więc serji takich doświadczeń powinnoby dać decydującą odpowiedź tak w sprawie powstawania NH_3, jak też i w sprawie stopnia dyssocjacji azotu w łuku, wskutek czego także i przypuszczenie, że powstawanie *NO* jest reakcją wtórną, zyskałoby bardziej stanowcze argumenty doświadczeń.

IV. Analiza rezultatów Habera i Königa.

Niezależnie jednak od potrzeby wykonania odpowiedniej serji doświadczeń dla wyświetlenia poruszonego tu zagadnienia, można już obecnie zużytkować rezultaty doświadczeń Habera i Königa do przeprowadzenia analizy, czy wysunięta w niniejszej publikacji hipoteza wtórnego tworzenia się *NO* z atomów nie stoi w sprzeczności z faktami.

Stojąc na stanowisku poprzednio zaznaczonem, musimy dla powstawania *NO* napisać następujący łańcuch reakcyj:



temp. wysoka:
$$N_2 \rightleftarrows 2N - Q_1$$
$$O_2 \rightleftarrows 2O - Q_2$$

temp. niska:
$$2N = N_2 + Q_1$$
$$2O = O_2 + Q_2$$
$$N + O = NO + Q_3$$
$$O + O_2 = O_3 + Q_4$$
$$N + O_3 = NO + O_2 + Q_5$$
$$N + O_3 = NO_2 + Q_6$$
$$N + NO_2 = 2NO + Q_7$$

[11]) Chem. Zentr. II. 125 (1928).
[12]) J. Americ. Chem. Soc. 37. 417.
[13]) Chem. Zentr. I. 1514 (1928).

Nie wchodzimy tu w kwestję konieczności istnienia akceptorów dla uwalniającej się przy wymienionych reakcjach energji. Akceptorami temi mogą być jużto cząsteczki gazu, jużto ściany naczynia.

Możemy jednak, nie wchodząc w poprzednio poruszoną sprawę, napisać następujące równania:

$$d(N_2) = k_N\,(N)^2 \cdot dt \quad . \; . \; . \; . \; (1)$$

$$d(N_2) = -\,2d(N) \quad . \; . \; . \; . \; . \; (2)$$

$$d(NO) = k_{NO} \cdot (N) \cdot (O_2, O) \cdot dt \; . \quad (3)$$

Z pewnem przybliżeniem ze względu na małe naogół stężenie końcowe NO w porównaniu ze stężeniem tlenu można uważać, że wpływ tlenu na przebieg powyższych reakcyj jest od czasu niezależny. Jest on też prawie niezależny od tego, czy tlen jest w postaci jedno dwu, czy trójatomowych cząsteczek. Przy tych założeniach powinny istnieć następujące zależności:

W czasie dt całkowity ubytek stężenia atomów azotu na rzecz powstawania tak N_2 jak też i NO powinien się wyrażać równaniem:

$$-\,d(N) = \left\{ k_N \cdot \frac{1}{2}\,(N)^2 + k_{NO} \cdot (N) \cdot (O,O_2) \right\} dt \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; (4)$$

Stosunek ubytku stężenia atomów azotu do przyrostu stężenia NO w czasie dt będzie więc następujący:

$$-\frac{d(N)}{d(NO)} = \frac{k_N \cdot \frac{1}{2}\,(N)^2 + k_{NO} \cdot (N) \cdot (O,O_2)}{k_{NO} \cdot (N) \cdot (O,O_2)} \; . \quad (5)$$

skąd po scałkowaniu w granicach od $N = N_O$ do $N = O$, otrzymujemy

$$N_O = \frac{k_{NO}}{k_N} \cdot 2(O,O_2) \cdot (e^{\frac{k_N}{k_{NO}} \cdot \frac{(NO)}{2(O,O_2)}} - 1) \; . \quad (6)$$

Jeżeli zaś przyjmiemy, że tlen jako znacznie łatwiej dyssocjujący od azotu jest całkiem zdysocjowany i zarazem, że ze względu na małą różnicę w ciężarach atomowych tlenu i azotu także $\frac{k_{NO}}{k_N} = 1$, mamy:

$$N_O = 2(O) \cdot (e^{\frac{NO}{2(O)}} - 1) \quad . \; . \; . \; . \; (7)$$

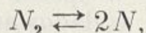
Równanie to pozwalałoby obliczyć stężenie atomów azotu w łuku elektrycznym na podstawie znalezionych ilości tlenku azotu.

Z doświadczeń Habera i Königa i z równania (7) znajdujemy na N_O następujące wartości (kolumna I, tablica I).

TABLICA I.

	I. % N obl. z równ. (7)	% N obl. z dośw. II + III przy założeniu, że temp. wszystkich dośw. była jednakowa.
I	10,36% obj. N	15,3 % N
II + III srednia	14,93% obj. N	14,93% N
IV	12,90% obj. N	9,17% N
V	12,41% obj. N	7,69% N

Jeżeli założenia co do dyssocjacji są słuszne, w takim razie, zakładając, że temperatura doświadczeń była w każdym przypadku ta sama, możnaby obliczyć stałą równowagi reakcji



$$N_2 \rightleftarrows 2N,$$

która powinnaby wypaść dla wszystkich doświadczeń jednakowa.

Spróbujemy naprzód obliczyć stałą równowagi dla przeciętnej z doświadczeń II i III wychodząc z równania następującego:

$$K_p = \frac{p^2_N}{p_{N_2}}, \quad . \; . \; . \; . \; (8)$$

w którem „p" jest wyrażone w *mm* słupa rtęci.

Przy założeniu całkowitej dyssocjacji tlenu skład mieszaniny gazowej w temperaturze łuku musiał być następujący:

$$\%O = \frac{100 \cdot (O)}{(O) + (N) + (N_2)}$$

$$\%N = \frac{100 \cdot (N)}{(O) + (N) + (N_2)}$$

$$\%N_2 = \frac{100 \cdot (N_2)}{(O) + (N) + (N_2)}$$

gdzie litery w nawiasach oznaczają objętości odpowiednich gazów wytworzone ze 100 objętości pierwotnej mieszaniny, odniesione do pierwotnych warunków, w jakich znajdowała się ta mieszanina bezpośrednio przed wejściem w reakcję.

Uwzględniając, że dla przeciętnej z II i III było $(O) = 2O_2 = 93{,}3$; $(N) = 14{,}93$; $(N_2) = N_2 - \frac{1}{2}\,(N) = 45{,}89$, mamy $\%\,O = 60{,}5\%$; $\%\,N_2 = 29{,}8\%$; $\%\,N = 9{,}7\%$. Ponieważ zaś ciśnienie całkowite było 100 *mm* słupa *Hg*, więc $p_N = 29{,}8$ *mm Hg*.

Stąd oblicza się na K_p wartość: $K_p = 3{,}16$. Znając K_p z jednego doświadczenia, obliczymy przy uwzględnieniu całkowitej dyssocjacji tlenu, jaką przyjęliśmy, że dla innych doświadczeń powinnyby wypaść na N wartości, widoczne w kolumnie II, tablicy I. Liczby te odbiegają znacznie od wyliczonych z równania (7), dadzą się jednak wyjaśnić, jeżeli uznamy, że temperatura doświadczeń była tem wyższa, im większa była zawartość tlenu w mieszaninie. Wniosek taki wynikałby zresztą z obliczeń J. J. Thomsona, który wykazał, że tlen lepiej przewodzi prąd (łatwiej ulega

jonizacji) niż azot. Wobec tego należy sądzić, że obliczone procenty azotu niezdyssocjowanego odpowiadają stanom równowagi przy różnych temperaturach. Przy użyciu równań (7) i (8) otrzymujemy stałe równowagi K_p, widoczne z tablicy II.

TABLICA II.

	K_p	T(abs) według hipotezy nowej	starej
I	1,14	3038°	4334°
średnia z II i III.	3,16	3680°	4650°
IV	4,94	3860°	4767°
V	6,80	4110°	5000°

Znając K_p, możemy obliczyć, jakie „p" atomowego azotu można osiągnąć przy tej samej temperaturze w łuku, wytworzonym w powietrzu, znajdującem się pod ciśnieniem atmosferycznem.

Dla $K_p = 1,14$ znajdujemy przy założeniu całkowitej dyssocjacji tlenu na atomy $p_N = 23$ *mm Hg*, czyli 3.04% N, licząc na użyte powietrze.

Przy założeniu, że tlen w łuku pozostaje dwuatomowy, otrzymujemy, że $p_N = 26$ *mm Hg*, czyli % N = 3,4%.

Z równania (7) znajdujemy w pierwszym wypadku 2,95% NO w drugim 3,3% NO, podczas gdy w piecach Mościckiego otrzymywano do 2,5% NO.

Widzimy, że są to stężenia bardzo zbliżone do tych, jakie w praktyce były osiągane, a odpowiadają temperaturom około 2500—2800°C.

Wróćmy jeszcze do wspomnianych badań G. L. Wendta i J. E. Snydera, którzy w łuku otrzymali pod ciśnieniem 733 *mm Hg* w stechjometrycznej mieszaninie $N_2 + 3H_2$ 4,1% amonjaku.

Przyjmijmy, że azot, którego ciśnienie w tej mieszaninie wynosiło 183 *mm Hg*, był ogrzany do temperatury podobnej jak w doświadczeniu Habera i Königa, oznaczonem Nr. V. Przy tej temperaturze $K_p = 6,8$; skąd NO = w naszym wypadku 32 *mm Hg* t. j. licząc na ilość cząsteczek dwuatomowych obydwu gazów 4,36%. Porównywając procenty NO i N w mieszaninach azotu z tlenem i uwzględniając wysoki stopień dyssocjacji wodoru w tych warunkach można sądzić, że prawie wszystek atomowy azot przejdzie na NH_3, którego zawartość powinna wobec tego przekroczyć nieco 4% mieszaniny gazowej na objętość, a więc tak jak wymienieni badacze znaleźli.

Z tego przeliczenia widać daleko idący paralelizm między procesem powstawania amonjaku i tlenku azotu w łuku elektrycznym. Nieprawdopodobieństwo powstawania cząsteczki NH_3 w łuku uprawnia do przypuszczenia, że raczej i NO w łuku nie powstaje. Mimo to dokładne pomiary szkoły Nernsta, odnoszące się do rzekomo osiągalnych stężeń tlenku azotu, dają się zużytkować do wyliczenia wysokiej temperatury z temi jednak zastrzeżeniami, o których poprzednio wspomniano. Mianowicie musimy z pewną dowolnością przyjąć stan dyssocjacji tlenu oraz równość spółczynników szybkości reakcji powstawania N_2 i NO.

Przy tych założeniach otrzymamy następujące stężenia N w różnych temperaturach, obliczone dla powietrza o składzie 78% N_2 i 21% O_2. Górne liczby odpowiadają założeniu, że tlen w danej temperaturze znajduje się całkowicie w postaci dwuatomowych cząsteczek, dolne zaś odpowiadają całkowitej dyssocjacji tlenu na atomy. Zresztą różnica między niemi jest minimalna. Obok procentów atomów azotu umieszczono odpowiadające im K_p.

T abs.:	tlen niezdysocjowany:		tlen zdysocjowany:	
	%N	K_p	%N	K_p
1500°	0,10%	0,0010	0,10%	0,0007
2000°	0,62%	0,045	0,61%	0,032
2200°	1,01%	0,12	1,00%	0,083
2500°	1,81%	0,37	1,81%	0,26
3000°	3,74%	1,48	3,61%	1,05

V. Nowa hipoteza w świetle innych doświadczeń.

Pewną objekcję przeciwko wysuniętej hipotezie mogłyby stanowić doświadczenia Irwinga Langmuira[14]), który, badając wpływ rozżarzonych nitek wolframowych na wodór, stwierdził dysocjację wodoru, nie stwierdził zaś dysocjacji azotu. Natomiast badania te wykazały powstawanie w tych warunkach azotku wolframu. Czy wobec powstawania związku WN_2, a także wobec znacznie mniejszego stopnia dysocjacji azotu w porównaniu z wodorem można było wogóle w warunkach doświadczeń I. Langmuira dojść do roztrzygnięcia, w jakim stopniu dysocjacja azotu w tych warunkach zachodzi, wydaje się bardzo wątpliwe. Zresztą sam Langmuir wspomina o częściowem powstawaniu WN_2 nietylko z N_2, ale i z atomów azotu.

Mimo braku pozytywnego wyniku doświadczeń Langmuira co do dysocjacji azotu trzeba zaznaczyć, że cząsteczka azotu podlega widocznie w warunkach jego doświadczeń silnemu aktywowaniu, jeżeli może doprowadzić do powstawania niezbyt trwałego azotku wolframu, WN_2. Langmuir stwierdza bowiem, że WN_2 rozkłada się przy 2400°

[14]) J. Am. Chem. Soc. 35. 931.

abs. w próżni. Możnaby sądzić, że rozpada się on w tej temperaturze na atomy *N* i atomy *W*, czyli dysocjuje, podczas gdy jego powstanie przy niższych temperaturach jest również produktem wtórnej reakcji, t. j. łączenia się gotowych atomów.

Naogół zagadnienie dysocjacji cząsteczek dwuatomowych nasuwa przy wysokich temperaturach poważne trudności doświadczalne jak również i teoretyczne.

Interesujące jest np. że w związku z rozwojem badań w tej dziedzinie ciepło dysocjacji azotu dwuatomowego jeszcze w r. 1925 oceniano na wzwyż 400000 *kal*[15]), w r. 1926 już na 280 000 *kal*[16]), obecnie zaś ocenia się na 189000 *kal*[17]). Ocena ta wypływała z doświadczeń nad dysocjacją gazów pod wpływem zderzeń z elektronami, jak też z analizy widma pasmowego[18]).

Z drugiej strony E. J. B. Willey[19]), badając katalityczne działanie metali na zanikanie t. zw. aktywnego azotu, dochodzi w r. 1927 do wniosku, że ciepło reakcji dezaktywizacji azotu wynosi 46000 kaloryj. Istnieje rozbieżność zapatrywań co do tego, czy aktywowany azot należy uważać za azot jednoatomowy, czy też za azot o cząsteczce dwuatomowej lecz odpowiednio pobudzonej. Jeżeliby jednak znalezione przez Willey'a ciepło reakcji odpowiadało procesowi:



$$2N = N_2 + 46000\ kal,$$

zgadzałoby się to dość dobrze z granicami dla ciepła tej reakcji, jakie wynikałyby z przybliżonych równań:

$$log \frac{(p_N)^2}{p_{N_2}} = \frac{-8146}{T} + 1{,}75\ log\ T - 1{,}23 \cdot 10^{-4} \cdot T - 0{,}54 \cdot 10^{-8}\ T^2 - 2{,}9307 \quad (9)$$

względnie:

$$log \frac{(p_N)^2}{p_{N_2}} = \frac{-14418}{T} + 1{,}75\ log\ T - 3{,}174 \cdot 10^{-3}\ T + 0{,}396 \cdot 10^{-6}\ T^2 + 4{,}850 \quad (10)$$

które można uzyskać, posługując się powyżej obliczonemi danemi i przyjmując, że reakcja powstawania *NO* jest reakcją wtórną.

Mianowicie wstawiając w ogólne równanie $log \frac{(p_N)^2}{p_N} = \frac{-Q}{T} + 1{,}75\ log\ T + AT + BT^2 + C$ odpowiadające sobie pary wartości K_p i T dla czterech różnych temperatur n. p. 2000, 2200, 2500 i 3000°, otrzymujemy na Q wartość 8146, podczas gdy $A = -1{,}23 . 10^{-4}$; $B = -0{,}54 . 10^{-8}$ zaś $C = -2{,}9307$. Przyjmując na K_p daty, odpowiadające założeniu, że tlen nie jest zdysocjowany, dochodzimy do drugiego zespołu wartości t. j. $Q = 14418$, $A = -3{,}174 . 10^{-3}$; $B = 0{,}396 . 10^{-6}$ i $C = 4{,}850$.

Wyraz $-\frac{8146}{T}$ względnie $-\frac{14418}{T}$ należy napisać właściwie zgodnie z teorematem Nernsta jako $-\frac{37235}{4{,}571\,T}$ względnie jako $-\frac{65905}{4{,}571\,T}$. Liczby 37235 *kal* albo 65905 *kal* powinnyby oznaczać ciepło reakcji $2N = N_2$. Ponieważ obie przytoczone liczby przedstawiają wartości, odpowiadające dwom granicznym założeniom, tem bardziej interesująco wygląda na ich tle liczba Willey'a. Natomiast obie liczby pozostają w rażącej sprzeczności z tem, co daje się obliczyć jako ciepło dysocjacji z danych spektralnych jak też i z doświadczeń nad jonizacją azotu i co prowadzi do wspomnianych poprzednio wysokich wartości.

Wygodniejszem od równania (9) jest w użyciu przybliżone równanie:

$$log \frac{(p_N)^2}{(p_{N_2})} = -\frac{9033}{T} + 3{,}03, \ldots\ldots\ldots \quad (11)$$

które również dobrze oddaje zależność K_p od temperatury.

Równania (9) względnie (11) oraz (10) nie mogą zresztą być uważane za ostateczne i tylko podobieństwo liczby Willey'a do dolnej granicy obliczonego w ten sposób ciepła reakcji skłoniło mię do niniejszej wzmianki. Naogół badania nad ciepłem dysocjacji dają jeszcze zbyt sprzeczne rezultaty i wartość metod nie jest na tyle ustalona, ażeby można było między niemi przeprowadzić zdecydowaną selekcję[20]).

Do tego, co dotąd powiedziano, możnaby jeszcze dodać, że z równań (9) względnie (11), które dla wyższych temperatur powinny bardziej się nadawać, niż równanie (10), można ekstrapolując, obliczyć, jakim temperaturom odpowiadają wyniki, uzyskane przez Habera i Königa, Temperatury te, obliczone z równania (11) umieszczono w tablicy II w kolumnie II obok podanych w kolumnie III temperatur, otrzymanych na zasadzie teorji Nernsta i wyższych od poprzednich przeciętnie o 1000°.

---

15) R. Eucken, Chem. Zentr. I. 475 (1925).
16) K. T. Compton, Chem. Zentr. I. 829. (1926).
17) D. Coster. , F. Brons. i A. v. d. Ziel. Chem. Zentr. I. 11. (1934).
18) Birge i Sponer. Chem. Zentr. II. 2276 (1926).
19) Chem. Zentr. II. 2538. (1927).

20) W pracy M. Trautza i F. Geisslera nad dysocjacją chloru na atomy Z. anorg. Chem. **140**, 116, (1924) mimo, że ma się do czynienia z pierwiastkiem, stosunkowo łatwo dysocjującym, otrzymują autorzy na ciepło dysocjacji odchylenia w granicach od 38000 do 94000 *kal.* Nie mając pewnych danych dla jednego pierwiastka, nie można też pośrednio znaleźć pewnych liczb dla innych gazów.

VI. Wnioski.

Streszczając powyższe wywody, można powiedzieć, że w obecnem stadjum rozwoju naszych wiadomości o trwałości wieloatomowych cząsteczek do wyjaśnienia powstawania NO i NH_3 w wysokich temperaturach nie jest niezbędna hipoteza o trwałości NO i NH_3 powyżej 1200°.

Bardziej zgodna z ogólnie obserwowanym przebiegiem zjawisk w przyrodzie i z zasadą Le Chateliera wydaje się hipoteza, że powstawanie tak NO jak i NH_3 pod wpływem iskry elektrycznej i wogóle przy wysokich temperaturach są reakcjami wtórnemi, wynikającemi z dysocjacji cząsteczek dwuatomowych gazów na jednoatomowe.

Hipoteza ta daje lepsze wyjaśnienia dla serji doświadczeń Habera i Königa, którzy otrzymali pod zmniejszonem ciśnieniem większe stężenia NO, niż je otrzymywano w innych doświadczeniach pod ciśnieniem zwyczajnem. Na podstawie tej hipotezy oblicza się dla wymienionej serji doświadczeń temperatury znacznie niższe i bardziej prawdopodobne, niż na podstawie teorji trwałości tlenku w łuku.

Według hipotezy niniejszej można zużytkować dane, dotyczące powstawania NO przy wysokich temperaturach, do obliczenia stałej dysocjacji azotu przy różnych temperaturach.

Z podanych poprzednio równań (9) względnie (11) można wyliczyć K_p dla różnych temperatur, a stąd zawartość azotu atomowego pod ciśnieniem jednej atmosfery przy różnych temperaturach.

Uzyskuje się mianowicie liczby następujące:

T	2000°	3000°	4000°
%N	0,65%	3,6%	8,3%

Ciepło dyssocjacji i N_2 oblicza się z równań (9) i (10) na 37235 — 65905 *kal* wbrew temu, co wynika z obliczeń Birge'a i Sponera, a dość zgodnie z doświadczeniem Willey'a (46000 *kal*).

ZUSAMMENFASSUNG.

Die elektrotermische Darstellung von Stickoxyd im Lichte der Forschungsergebnisse über Dissoziation.

Auf Grund der Versuche von Haber und König betreffend die Bildung von NO unter vermindertem Druck wird die Hypothese aufgestellt, dass NO in hohen Temperaturen nicht entsteht und erst unter 1000° sekundär aus den durch Dissoziation entstandenen Atomen gebildet wird.

Auf dieselbe Weise wird auch die Bildung von NH_3 im Lichtbogen erklärt.

Für die Volumprocente des atomaren Stickstoffes ergeben sich für $p = 760$ *mm Hg* folgende Werte:

	2000°	3000°	4000°
%N =	0,65%	3,6%	8,3%
K_p =	$3{,}2 \cdot 10^{-2}$	1,05	5,73

im Einklang mit der Gleichung:

$$\log \frac{(p_N)^2}{p_{N_2}} = \frac{-8146}{T} +$$

$$+ 1{,}75 \log T - 1{,}23 \cdot 10^{-4} T - 0{,}54 \cdot 10^{-8} T^2 - 2{,}9307$$

wenn eine vollständige Dissoziation des Sauerstoffes in Atome angenommen wird. Wenn dagegen Sauerstoff nur als O_2 vorhanden wäre, würde die obige Gleichung übergehen in:

$$\log \frac{(p_N)^2}{p_{N_2}} = \frac{-14418}{T} +$$

$$+ 1{,}75 \log T - 3{,}174 \cdot 10^{-3} T + 0{,}396 \cdot 10^{-6} T^2 + 4{,}850$$

Für die Dissoziationswärme des Stickstoffes würde sich ein Wert zwischen 37235 und 65905 *cal* ergeben, was mit dem von E. J. S. Willey erhaltenen Werte im Einklang steht, dagegen zu den hohen, aus spektrometrischen Daten errechneten Werten nicht stimmt.

Diese Hypothese scheint besser mit dem Satz von Le Chatelier vereinbar zu sein, als die Nernst'sche Hypothese der Beständigkeit des Stickoxydes bei hohen Temperaturen.

Próby otrzymywania i oznaczania tlenku etylenu

Essais de préparation et de dosage de l'oxyde d'éthylène

W. DOMINIK i J. BARTKIEWICZÓWNA

Zakład Chemji Nieorganicznej Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie

Nadeszło 2 maja 1934

Tlenek etylenu, odkryty przez Demole'a[1]), jest substancją, wrzącą pod ciśnieniem atmosferycznem przy 12,5°. Przez dłuższy czas nie posiadał on większego zastosowania, jednak w ostatnich czasach zwrócono uwagę szczególnie w Ameryce, a później w Niemczech na jego własności owadobójcze.

Według Cottona i Roarka[2]) wykazuje on w stosunku do różnych moli, jak i do chrząszczy, żerujących w zbożu, działanie trujące już przy użyciu 15 *g* na 1 m^3, podczas gdy granicą działania zabójczego dla CS_2 jest w tych samych warunkach stężenie 22 *g*, zaś dla CCl_4 450 *g* na 1 m^3. Od cyjanowodoru

1) Ann. **73**. 125 (1874).

2) Ind. Eng. Chem. **20**. 805 (1928).

działa dwa razy słabiej. J. M. Russ[3]) zaleca mieszaninę jednej części wagowej C_2H_4O z ośmiu częściami wagowemi stałego CO_2.

Obecnie, niezależnie od celów czysto chemicznych, stosuje się tlenek etylenu na wielką skalę tak w Ameryce jak w Niemczech (pod nazwą T-gazu) do niszczenia najrozmaitszych szkodników zbożowych, mącznych i tytoniowych, jak i do walki z robactwem w mieszkaniach. Gaz ten nie jest wprawdzie dla organizmu ludzkiego nieszkodliwy, gdyż po dłuższem wdychiwaniu wywołuje t. zw. sinicę. Przed sinicą zabezpiecza jednak dodatek dwutlenku węgla, który równocześnie czyni tę mieszaninę niepalną.

Ze względu na możność stosowania tlenku etylenu w naszych warunkach tak do niszczenia szkodników zbożowych, mącznych jak i tytoniowych postanowiliśmy przeprowadzić próby nad wydajnościami, jakie można uzyskać przy wyrobie tlenku etylenu z chlorohydryny etylenu.

Otrzymywanie tlenku etylenu polega na wprowadzaniu chlorohydryny na gorąco w zetknięcie ze stałemi wodorotlenkami albo ich stężonemi roztworami[4]).

W tych warunkach jednak nawet przy teoretycznej wydajności trzeba się liczyć ze zużyciem prawie 1 *kg* wodorotlenku sodu na 1 *kg* tlenku etylenu. Jest to proces dość kosztowny, który w razie niskich wydajności stawia rentowność pod znakiem zapytania.

Nasuwały się odrazu dwie koncepcje jako możliwe do zastosowania:

1) Działanie chlorohydryny na roztwór wodorotlenku sodu o takiem stężeniu, ażeby powstająca sól odrazu się wydzielała w stanie stałym. Woda częściowo musi wyparowywać z powstającym tlenkiem, tak że roztwór nie ulega rozcieńczaniu i proces może odbywać się w sposób ciągły. Proces ten nie wymaga stałego $NaOH$, tylko w roztworze, co oczywiście wypada taniej.

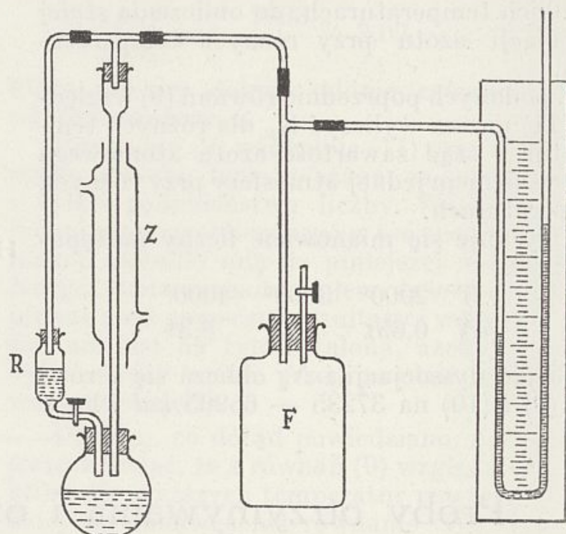
2) Działanie chlorohydryny na tlenek albo wodorotlenek wapnia. Ten sposób postępowania byłby w razie osiągnięcia dobrych wydajności szczególnie korzystny ze względu na taniość tlenku wapnia. Dla pomiarów wydzielonego tlenku etylenu wybrano sposób następujący (rycina 1):

Kolbę półlitrową zaopatrzono w korek gumowy, w którym umieszczono chłodnicę zwrotną obok niej zaś rozdzielacz R, napełniony znaną ilością chlorohydryny i zaopatrzony podziałką. Rozdzielacz zatkano u góry korkiem gumowym, w który wstawiono rurkę, komunikującą z górnym wylotem chłodnicy. Ponadto górny wylot chłodnicy połączono szczelnie zapomocą rurki szklanej z flaszką F o pojemności około 5 *l*, posiadającą wentylację zapomocą kranika, połączenie z manometrem wodnym oraz umieszczoną w termostacie.

Kolbę napełniano roztworem wodorotlenku sodu lub wapnem, ogrzewano albo palnikiem albo na kąpieli olejowej możliwie jednostajnie i obserwowano na manometrze zmiany ciśnienia, otwierając co pewien czas kranik we flaszce dla wyrównania ciśnienia. Gdy ciśnienie wewnętrzne przestało się zmieniać, wprowadzono do kolbki chlorohydrynę i obserwowano przyrost ciśnienia. W wypadkach przerabiania większych ilości chlorodryny i połączonego z tem nadmiernego wzrostu ciśnienia wykonywano doświadczenie etapami, sumując przyrosty ciśnień, obserwowane w poszczególnych etapach. Z ilości zużytej chlorohydryny, objętości aparatury, temperatury i przyrostu ciśnienia, obliczano wydajność tlenku etylenu w procentach wydajności teoretycznej, według wzoru:

$$W = \frac{100}{10300} \cdot \frac{dp \, . \, V \, . \, M \, . \, 273}{g \, . \, 22{,}4 \, . \, T} \,\%,$$

gdzie g oznacza ilość gramów chlorohydryny, dp przyrost ciśnienia w *mm*- słupa wody,



Rycina 1.

V objętość całej aparatury w litrach, zaś M ciężar cząsteczkowy chlorohydryny t. j. 80,5. Ponieważ w kolbie reakcyjnej była temperatura wyższa niż w pozostałej części, więc obserwowana prężność była nieco większa, niż gdyby się ją odniosło do temperatury termostatu. Łatwo jednak obliczyć, że błąd ten był mniejszy od 0,8% jeżeli objętość kolby wypełniona parą nie była większa od 200 cm^3, co też w rzeczywistości zachodziło.

Poniżej podajemy zestawienie wyników czterech doświadczeń uzyskanych przy wkra-

[3]) Ind. Eng. Chem. **22**. 328 (1930).
[4]) Pat. niem. 299682, 403643 i inne.

planiu 97,66 %-owej chlorohydryny do 40 %-go roztworu $NaOH$.

	g	V	T	dp	W
I	1,2	5,5	294	540	82,06
II	7,2	4,84	293,5	3615	80,69
III	7,2	5,67	292	2635	69,26
IV	7,2	5,23	291	3020	73,46

Celem sprawdzenia tych wyników wykonano jeszcze inny pomiar, w którym przerobiono 120 *g* chlorohydryny, zaś wytworzony tlenek etylenu zaabsorbowano w amonjaku. Po absorbcji przez gotowanie z chłodnicą zwrotną i słabe przedmuchiwanie powietrzem wypędzono z roztworu nadmiar amonjaku i znaleziono w pozostałości przez mianowanie kwasem 0,620 mola nielotnej zasady, która mogła się składać z jedno, dwu i trójetanoloaminy. Roztwór był 1,72 normalny, 10 cm^3 tego roztworu zneutralizowano kwasem solnym, odparowano na łaźni wodnej i zważono pozostałość, która wyniosła 2,2373 *g*. Substancja ta ma wzór $NH_4Cl(C_2H_2O)_x$ gdzie $0 < x < 3$. Odejmując więc ciężar NH_4Cl, znajdziemy ciężar zaabsorbowanego tlenku etylenu.

Wynosi on 2,2373 — 0,9202 = 1,3171 *g*. W całym roztworze było więc 47,4 *g* tlenku etylenu w formie zasady organicznej. Ponieważ z chlorohydryny należało się spodziewać 64,1 *g*, przeto wydajność wynosiła 73,9%. Otrzymano zatem rezultat zbliżony do poprzedniego. Wobec zgodności metod posługiwano się nadal tylko pomiarami przyrostów ciśnień, jako sposobem znacznie łatwiejszym w wykonaniu.

Próby wytwarzania tlenku etylenu przy pomocy tlenku wapnia dały wyniki następujące:

	C_2H_5OCl g	H_2O cm^3	CaO g	H_2O cm^3	V	T	dp	W
I	4,88	0,117	9	—	5,22	293	3130	90,57%
II	4,88	15,117	84	—	5,278	287	2980	89,01%
III	0,976	4,02	21	56	5,278	287	379,3	56,64%

Z doświadczeń powyższych widać, że zapomocą wapna palonego można osiągnąć lepsze wydajności tlenku etylenu niż zapomocą 40%-owego roztworu $NaOH$. Jeżeli ilość wapna jest wystarczająca dla związania wody na $Ca(OH_2)$ można bez obawy zmniejszenia wydajności używać rozcieńczonych np. 25%-owych roztworów wodnych chlorohydryny. Użycie mleka wapiennego, nawet stężonego jest niewskazane, ponieważ powoduje zmniejszenie wydajności.

Interesujące może być spostrzeżenie, że słabe roztwory $NaOH$, dają znacznie mniejszą wydajność tlenku, niż mleko wapienne, które przecież jest zawiesiną, a w samym roztworze posiada bardzo małe stężenie wodorotlenku. Przy użyciu 10%-owego roztworu wodorotlenku sodu znaleziono mianowicie w temperaturze wrzenia:

g	V	T	dp	W
7,2	5,23	290,5	152,5	3,62%

Jest to zatem wydajność znikoma.

W warunkach, w których reakcja między chlorohydryną, a zasadami daje ograniczone ilości C_2H_4O powstają w większych ilościach dioksan, $C_4H_8O_2$, glikol oraz etery glikolu czyli poliglikole. Z tych substancyj jednak tylko dioksan jako łatwo wrzący i dający z wodą mieszaninę azeotropową o składzie 80% $C_4H_8O_2$ i 20% H_2O, wrzącą przy 87°, daje się łatwo wyosobnić z produktów reakcji. Inne należy uważać za stratę.

ZUSAMMENFASSUNG.

Es wurden Versuche angestellt, um die Ausbeuten zu bestimmen, welche bei der Erzeugung von Aethylenoxyd aus Aethylenchlorhydrin vermittels $NaOH$ - Lauge, bezugsweise bei der Verwendung von gebranntem Kalk zu erreichen sind: Es erwies sich, dass die Verwendung von Kalk vorzuziehen ist, da die Ausbeuten dabei 90% der Theorie erreichen. Zwei Verfahren der Bestimmung von Aethylenoxyd wurden angewendet und die Resultate wurden verglichen, wobei beide Verfahren als brauchbar befunden wurden. Die eine, bequemer auszuführende Methode beruht auf der Messung der Druckerhöhung, welche im bekannten Volumen und bei gegebener Temperatur bei der Verarbeitung einer abgemessenen Menge von Chlorhydrin entsteht. Die andere wird ausgeführt durch Absorbtion von C_2H_4O in wässrigem NH_3, Neutralisation mit HCl, Abdampfen und Abwägen. Von diesem Rückstand wird eine der verbrauchten Salzsäure aequivalente Menge von NH_4Cl subtrahiert. Der Rest entspricht dem absorbieten Aethylenoxyd.

Roztwory gazów jako nowy typ selektywnych rozpuszczalników dla produktów naftowych

Solutions de gaz comme nouveau type de solvants sélectifs pour les produits du pétrole

Marjan GODLEWICZ i Stanisław PILAT

Laboratorjum Technologji Nafty Politechniki Lwowskiej

Nadeszło 1 czerwca 1934[1])

Jednym z podstawowych procesów dzisiejszej przeróbki rop naftowych jest dystylacja. Dystylacja benzyn, nafty i oleju gazowego, ze względu na termiczną trwałość tych produktów, nie nastręcza trudności.

Inaczej rzecz się przedstawia, gdy chodzi o dystylację węglowodorów ciężkich, które jako termicznie mniej trwałe, mogą nawet w najbardziej zachowawczo prowadzonych procesach dystylacyjnych ulec mniej lub bardziej daleko idącym zmianom chemicznym. To też wysiłek techników ubiegłych dziesiątków lat był skierowany ku rozwiązaniu dystylacji tak, aby najmniej rozkładała oleje. Ostatnim etapem technicznego rozwoju jest dystylacja rurowa (*pipe still*) (1) która opiera się na założeniu popartem znanemi faktami, że jednym z podstawowych czynników w procesie rozkładu węglowodorów jest czas; i ten czynnik czasu jest w dystylacji rurowej sprowadzony do minimum.

Przekonano się, że sama dystylacja zachowawcza nie wystarcza, ażeby uzyskać oleje o pożądanych własnościach i że własności te zależą też od przerabianej ropy. Z małowartościowej ropy najlepiej przekonstruowana dystylacja nie pozwoli otrzymać olejów lepszych, aniżeli są one zawarte w przerabianym surowcu.

Amerykanie (2) wprowadzili więc podział rop z punktu widzenia ich technicznej użyteczności dla fabrykacji olejów na:

1) ropy o t. zw. zasadzie parafinowej,
2) „ „ „ naftenowej[2]).

Prototypem pierwszych, które są uważane za najszlachetniejsze, jest ropa pensylwańska o charakterze wybitnie nasyconym, prototypem drugich są ropy meksykańskie. Wszystkie inne ropy mieszczą się między temi skrajnymi typami, są to ropy o t. zw. zasadzie mieszanej.

Rop typu mieszanego jest najwięcej na świecie, a dystylacja chociażby najbardziej zachowawcza nie uszlachetni ich, gdyż charakter mieszany przejawia się przeważnie we wszystkich frakcjach.

Otrzymanie olejów wysoko wartościowych z dystylatów lub pozostałości pochodzących z rop mieszanych, stało się podstawowem zagadnieniem ostatnich lat, zwłaszcza, że zasoby surowców olejowych są niepomiernie większe aniżeli ich zapotrzebowanie, jedynie więc produkcja wysoko wartościowych olejów może być racjonalna. Cyfrowo (4) niniejsza sprawa tak się przedstawia, że automobilizm na 100 *kg* benzyn zużywa 2 *kg* oleju. W ropie oczywiście mamy znacznie więcej frakcyj olejowych, aniżeli to jest konieczne dla normalnej produkcji na podstawie powyższych cyfr.

Z rop o charakterze mieszanym możemy otrzymać oleje wysokowartościowe jedynie przez cząstkowe rozpuszczanie dystylatów lub pozostałości.

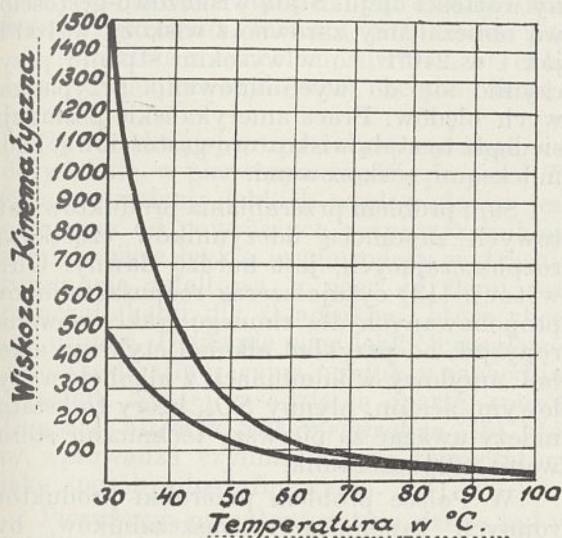
Zanim przejdziemy do problemu cząstkowego rozpuszczania, zestawimy pokrótce jakimi sposobami można dzisiaj na podstawie własności fizycznych danego oleju określić, czy należy on do typu pensylwańskich czy też niskowartościowych węglowodorów.

Jako podstawową własność bierze się pod uwagę tak zwaną krzywą wiskozy podającą zależność zmian wiskozy od temperatury. Rycina 1 przedstawia nam dwie krzywe wiskozy dla dwu olejów, które były tak dobrane, że posiadały bardzo podobne wiskozy w 100°. Krzywa górna jest to tak zwana stroma krzywa, charakterystyczna dla olejów meksykańskiego pochodzenia, krzywa dolna tak zwana płaska krzywa, jest charakterystyczna dla olejów typu pensylwańskiego. Olej dla krzywej górnej pochodzi z ekstrakcji chloreksem pozostałości harklowskiej, podczas gdy olej dla krzywej dolnej pochodził z ekstrakcji borysławskiej flegmy zapomocą propano-metanu. Ogólnie cenione są oleje o możliwej płaskiej krzywej wiskozy, która we własnościach oleju przejawia się tem, że olej ze wzrostem temperatury mało zmienia swą wiskozę. Jest to warunkiem nieodzownym dobrych olejów dla motorów samochodowych i lotniczych, które muszą w zwyczajnej tem-

[1]) Pracę tę referował jeden z autorów na posiedzeniu Polskiego Towarzystwa Chemicznego w Warszawie dnia 17 maja 1934.

[2]) Terminy wprowadzone przez Amerykanów — „ropa o zasadzie parafinowej“ lub „ropa o zasadzie naftenowej“, nie pokrywają się z technicznym podziałem na ropy parafinowe i ropy bezparafincwe i są zupełnie konwencjonalne (3). Według amerykańskiej więc terminologji Małopolska ropa z Grabownicy (która jest typową ropą bezparafinową) musi uchodzić za ropę o silniejszej parafinowości (*parafinicity*) aniżeli np. ropa borysławska.

peraturze, a więc w czasie rozruchu motoru posiadać dużą płynność w wyższej zaś temperaturze to jest w czasie pracy motoru, powinny zachować swoje smarne własności. Rzecz charakterystyczna, że oleje o płaskiej krzywej wiskozy, a więc oleje typu pensylwańskiego, posiadają przeważnie inne dodatnie cechy, jak odporność na utlenianie i koksowanie.



Rycina 1.

Wiele było prób matematycznego rozwiązania krzywej wiskozy, w praktyce jednakowoż przyjęły się jedynie te rozwiązania, które pozwalają ująć krzywą zapomocą jednej cyfry Są niemi: system logarytmicznych współczynników Walthera, system indeksów wiskozowych Deana i Davisa, oraz system stałej wiskozowo-gęstościowej Hill i Coatsa.

Walther (5) (6) (7) jako odciętą bierze podwójny logarytm wiskozy kinematycznej, jako rzędną logarytm temperatury absolutnej, przez co otrzymuje z bardzo dużem przybliżeniem, linję prostą.

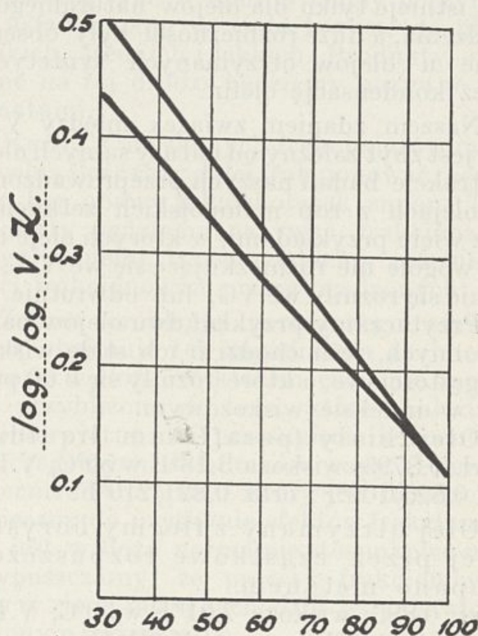
Rycina 2 przedstawia oleje wyobrażone na rycinie 1 w interpretacji Walthera.

Wprawdzie dla wielu celów praktycznych system Walthera jest zupełnie wystarczający, to jednak zawodzi, gdy zechcemy go zastosować do analizy wyników cząstkowego rozpuszczania. Analiza ta bowiem sprowadza się do porównania między sobą olejów, mających najczęściej dużą różnice wiskoz, w których to wypadkach sposób Walthera nie daje porównawczych wyników.

Trudność ta w zupełności została usunięta w empirycznym systemie indeksów wiskozowych Deana i Davisa (8), którzy wzięli za podstawę swych rozważań dwie charakterystyczne ropy, jedną pensylwańską, drugą zaś typu meksykańskiego. Indeks olejów z ropy pensylwańskiej oznaczyli oni cyfrą 100, indeks olejów z ropy meksykańskiej cyfrą 0. Przez pomiar wiskozy w 100°F oraz 210°F wyznaczyli całą tablicę wiskoz zarówno dla szeregu 100 jak i 0. Drogą całkiem prostych[3]) przeliczeń, względnie wprost na nomogramie (9) każdy olej znajdzie swoje miejsce pośrednie, przyczem nie wyklucza się indeksów minusowych dla olejów, które są jeszcze gorsze niż oleje meksykańskie badane przez Daena i Davisa, oraz indeksów powyżej 100, które muszą być uważane za lepsze od pensylwańskich.

Same indeksy są zupełnie niezależne od wiskozy jako takiej, możemy więc porównać olej wrzecionowy z olejem cylindrowym i znalazłszy dla nich naprzykład indeks 100 określić, że są one oba typu pensylwańskiego.

Skala 100 jednostek jest niewątpliwie zbyt rozległa i dlatego Larsen i Schwaderer skrócili całą skalę do 13-tu jednostek (10) podając nadto szereg wykresów dla interpolacji pośrednich wiskoz, względnie znalezienia temperatury, w której olej osiąga wiskozę 50,000 stopni Saybolta, to jest temperaturę w której olej przestaje płynąć.



Rycina 2.
Wykres krzywych wiskozy według Walthera

Trzeci sposób charakteryzowania krzywej wiskozy podany przez Hill i Coatsa (11) opiera się na fakcie, że oleje typu pensylwań-

---

[3]) $V.I. = \frac{L - U}{L - H} \times 100$; L jest wiskozą w 100° F dla olejów szeregu 0, U jest wiskozą oleju badanego w 100° F, H jest wiskozą oleju w 100° F dla szeregu 100. Wiskozy wyrażone są w stopniach Saybolta, przyczem wartości L i H odczytuje się z tablicy.

skiego mają znacznie niższe ciężary gatunkowe, niż oleje z rop typu meksykańskiego.

Hill i Coats znaleźli związek matematyczny[4]) między ciężarem gatunkowym w 60°F a wiskozą w 100°F wyrażoną w stopniach Saybolta, z których to wartości można wyliczyć t. zw. stałą wiskozowo-gęstościową (*viscosity gravity constant*). Analogiczny drugi wzór[3]) pozwala wyliczyć tę samą stałą z ciężaru gatunkowego i wiskozy w 210°F. Stała ta dla olejów pensylwańskich wynosi 0,800 dla olejów meksykańskich 0,900, względnie więcej. Jak z naszych badań, przeprowadzonych na ropach małopolskich wynika, wartości stałej wiskozowo-gęstościowej, wyliczone zarówno ze 100 jak i 210°F, bardzo dobrze się między sobą zgadzają (1 — 4% odchylenia). Większe różnice były obserwowane u olejów cięższych, co raczej należy położyć na karb błędów doświadczalnych.

Zależność między indeksem wiskozowym, a stałą wiskozową-gęstościową, badali Mc. Cluer i Fenske (12), którzy wykreślili krzywą zależności, na której danemu indeksowi wiskozowemu odpowiada równoległa wartość stałej wiskozowo-gęstościowej. Zgodność ta jednak według wspomnianych autorów istnieje tylko dla olejów naturalnego pochodzenia, a duże rozbieżności były obserwowane u olejów otrzymanych syntetycznie przez kondensację olefin.

Naszem zdaniem związek między V.I. a VG jest zbyt zależny od natury samych olejów i w trakcie badań naszych przeprowadzonych na olejach z rop małopolskich zetknęliśmy się z wielu przykładami, w których oleje mało lub wogóle nie różniczkujące się we V.I., wyraźnie się różniły we VG, lub odwrotnie.

Przytaczamy przykład dwu olejów bardzo podobnych, jeśli chodzi o ich stałe wiskozowo-gęstościowe, a które różniły się o 60 punktów w indeksie wiskozowym.

Olej biały (paraffinum liquidum): c. wł. 0,8795; wiskoza 3,18°E w 50°C; V.I. 36; VG 0,825/100°F; oraz 0,821/210°F.

Olej otrzymany z flegmy borysławskiej przez cząstkowe rozpuszczenie propano metanem: c. wł. 0,886; wiskoza 7,01°E w 50°C; V.I. 96; VG 0,819/100°F oraz 0,815/210°F.

Jak widać stała wiskozowo-gęstościowa nie oddaje samej krzywej wiskozowej, niemniej jednak jest liczbowym obrazem własności olejów i niewątpliwie oleje z tego samego surowca otrzymane o lepszej stałej wiskozowo-gęstościowej, muszą być uważane za szlachetniejsze. To ostatnie twierdzenie opieramy na obserwacji, sprawdzonej na kilku przykładach, że usunięcie substancyj barwnych z pozostałości ropnych, nie powodowało wzrostu indeksu wiskozowego, natomiast wyraźnie poprawiało stałą wiskozowo-gęstościową.

Dlatego w naszej pracy będziemy się posługiwać obu wartościami, jako środkiem oceny wartości oleju. Stałą wiskozowo-gęstościową obliczaliśmy zarówno z wiskozy w 100°F jak i w 210°F, co w wysokim stponiu przyczyniło się do wyeliminowania przypadkowych błędów. Prace amerykańskie posługują się bądź to stałą wiskozowo-gęstościową, bądź indeksami wiskozowemi.

Sam problem przerabiania produktów naftowych zapomocą odczynników cząstkowo rozpuszczających, jest bardzo dawny. Gurwitsch (13) cytuje szereg rozpuszczalników proponowanych dla zimnego frakcjonowania ropy jak na przykład alkohol etylowy, alkohol amylowy w kombinacji z alkoholem etylowym, aceton, płynny SO_2, który to ostatni należy uważać za pierwszy technicznie stosowany rozpuszczalnik.

W Polsce problem przeróbki produktów ropnych zapomocą rozpuszczalników, był przedmiotem kilku patentów i tak np. Pat. pol. 2695 używa fenolu i jego pochodnych jako środka usuwającego asfalty. Inny patent polski 16738 używa krezolu jako środka odparafinowującego. Cząstkowe rozpuszczanie opiera się w swoich założeniach na fakcie, że pewne składniki ropy lepiej się rozpuszczają w danym odczynniku, inne gorzej. Przez traktowanie olejów takim odczynnikiem powodujemy przesunięcie koncentracji poszczególnych węglowodorów. Od rozpuszczalnika, który ma mieć widoki technicznego zastosowania, jest wymagana duża selektywność, t. j. własność możliwie ostrego rozdzielania olejów typu pensylwańskiego od olejów małowartościowych.

Oczywiście zrobiono tutaj bardzo prawdopodobne założenie, że każda ropa zawiera pewną ilość węglowodorów typu pensylwańskiego, których wydobycie jest celem ekstrakcji.

Oprócz dużej selektywności, od rozpuszczalników technicznych jest wymagany szereg zalet, które można następująco ująć (14): taniość, łatwość regeneracji, brak własności trujących, możność stosowania do różnych olejów.

Z prac badawczych zasługuje na wzmiankę praca Ferrisa i spółpracowników (21) która podaje badania 110 rozpuszczalników organicznych przynależnych do różnych grup. Szereg bardzo ciekawych szczegółów dotyczących cząstkowego rozpuszczania, zawiera spra-

---

[4]) $$VG = \frac{10\,D - 1{,}0752 \log (V_1 - 38)}{10 - \log (V_1 - 38)}$$

$$VG = \frac{D - 0{,}24 - 0{,}022 \log (V_2 - 35{,}5)}{0{,}755}$$

D jest ciężarem właściwym w 60° F, V_1 jest wiskozą w 100° F wyrażoną w stopniach Saybolta, V_2 jest wiskozą w 210° F.

wozdanie z Kongresu Naftowego w Londynie w 1933 roku (16).

My podzieliliśmy rozpuszczalniki na dwa typy:

1) do pierwszych zaliczymy te, które doskonale rozpuszczają związki, które chcemy usunąć. Są to więc dobre rozpuszczalniki dla asfaltów, substancyj barwnych, nienasyconych węglowodorów i t. p., które jednakowoż bardzo mało rozpuszczają węglowodory typu pensylwańskiego. Tutaj należą: aldehyd krotonowy, akroleina, furfurol, SO_2 ewent. SO_2 w mieszaninie z benzolem, nitrobenzol, chloreks, (dwuchloro-etylo-eter), aceton, fenol i krezol.

2) do drugiej grupy zaliczymy węglowodory lekkie, w pierwszym rzędzie propan (17). Zasada działania lekkich węglowodorów jest odmienna od powyższych rozpuszczalników, a mianowicie lekkie węglowodory wytrącają substancje asfaltowe, a więc są złemi rozpuszczalnikami dla składników, które chcemy usunąć. Działanie więc lekkich węglowodorów jest rafinujące na produkty zawierające asfalt. Na tej zasadzie są oparte: sposób *Duo Sol* (14) oraz *Self refrigeration* (15), który wprowadza czynnik niskiej temperatury jako sposób odparafinowania.

Pierwszym patentem w tym dziale był w r. 1920 polski patent Spółki „Metan" Nr. 1029 pomysłu prof. K. Klinga zastrzegający mieszaninę węglowodorów wrzących poniżej temperatury pokojowej, jako czynnik strącający asfalty. Na tej zasadzie są też oparte patenty I. G. Farbenindustrie, które precyzują ową mieszaninę lekkich węglowodorów jako mieszaninę zawierającą jeden z trzech pierwszych członów szeregu metanowego (18).

Koncepcją wyjściową naszej pracy był wyżej wspomniany polski patent 1029, o patencie I. G. Farbenindustrie wówczas nie wiedzieliśmy.

Przez użycie technicznego propanu zawierającego butan oraz pentan uzyskaliśmy połowiczne efekty wytrącenia substancyj asfaltowych z pozostałości ropnych[5]). Wtedy wykonane zostały próby użycia metanu wtłaczanego pod ciśnieniem do roztworu w propanie jako odczynnika, który ma wytrącić resztki ciał barwnych, co było oparte na znanej obserwacji, że im lżejszy węglowodór zastosujemy do wytrącania substancyj asfaltowych, tembardziej ilościowe uzyskamy efekty wytrącenia. W istocie rzeczy metan wtłaczany do roztworu w propanie pod ciśnieniem około 50 *atm*, okazał się doskonałym odczynnikiem wytrącającym resztki substancyj barwnych.

Było rzeczą bardzo ciekawą zbadać co nastąpi, gdy po usunięciu substancyj barwnych zwiększymy koncentrację metanu w propanie, podwyższając ciśnienie wtłaczanego metanu. I istotnie metan okazał w tych warunkach szczególną właściwość, a mianowicie powodował rozdział olejów na poszczególne frakcje różniące się własnościami. Innemi słowy został znaleziony w ten sposób nowy odczynnik frakcjonujący oleje, który pozwala odcinać z roztworów w propanie poszczególne frakcje węglowodorów w sposób zupełnie podobny, jak to czyni dystylacja, z tą jednakowoż różnicą, że całe frakcjonowanie odbywa się na zimno.

Na tej zasadzie została oparta pierwsza metoda przeróbki produktów naftowych na drodze zimnej.

Jak z doświadczeń niżej przytoczonych widać, niniejszy sposób pozwala też przerabiać ropę na drodze zimnej, pozwala wprost z ropy naftowej wyciąć frakcje olejowe i otrzymać je w stanie takim, w jakim one faktycznie znajdują się w ropie z wykluczeniem stosowania wysokich temperatur, których efektu na podstawie dzisiejszego stanu nauki przewidzieć nie możemy.

Wszystkie składniki ropy dają się tą drogą uszeregować w sposób ciągły poczynając od asfaltu, poprzez ciała barwne do olejów ciężkich, średnich i lekkich. Produkty otrzymane na tej drodze będziemy nazywać frakcjonatami.

Każdy z uzyskanych frakcjonatów można dowolną ilość razy dalej frakcjonować i oczyszczać bez obawy jakichkolwiek zmian. Takie produkty będziemy nazywać frakcjonatami drugorzędnemi, trzeciorzędnemi, zależnie od ilości frakcjonowań przeprowadzonych.

Zakres problemu poruszonego niniejszą pracą obejmuje też zagadnienia zachowania się ropy w złożu, w którem ciśnienie metanu jest przybliżone do tego, które znaleźliśmy jako korzystne dla przesunięcia koncentracji poszczególnych składników ropy. Ponieważ koncentracja propanu, który jest nieodzownie konieczny do uzyskania efektów frakcjonowania, jest w złożu normalnie stosunkowo mała, przypuszczamy, że procesy frakcjonowania ropy w ziemi mogą zachodzić jedynie w ograniczonym zakresie.

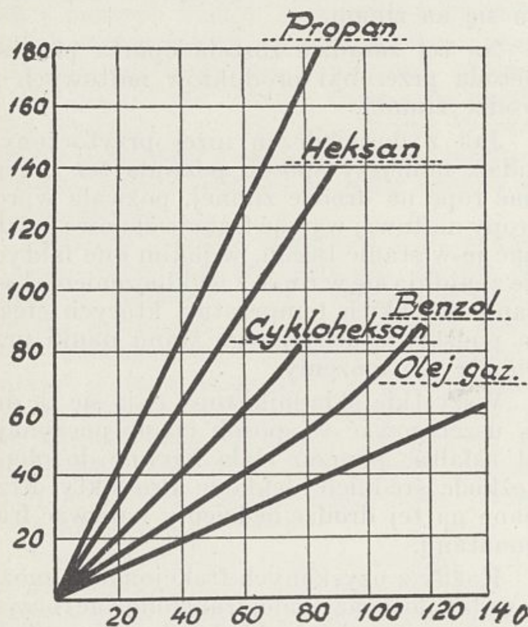
Na proces dystylacji praca niniejsza rzuca zupełnie nowe światło i pozwala oceniać różnicę, między frakcjonowaniem opartem na zasadzie rozpuszczalności, a frakcjonowaniem opartem na prężności par.

W zakresie procesu rafinacji kwasem siarkowym pozwala niniejsza praca rozwinąć zupełnie nowe prace badawcze.

Zanim przejdziemy do opisu systematycznych doświadczeń, zastanowimy się jeszcze nad zagadnieniami natury fizykochemicznej.

[5]) Przez pozostałość ropną rozumiemy produkt otrzymany z ropy naftowej przez oddystylowanie benzyny, nafty, oleju gazowego, ewentualnie części olejowych dystylatów.

Ideą przewodnią niniejszej pracy był fakt, że z chwilą gdy asfalty zostaną wytrącone propanem, metan rozpuszczając się, powoduje wytrącanie się ciał barwnych, po których przychodzi kolej na ciężkie, średnie i lekkie oleje. Nasuwa się pytanie, czy do podobnego wniosku nie moglibyśmy dojść na drodze rozważań opartych na jakichś innych własnościach metanu. Na wykresie (19) rozpuszczalności metanu w różnych węglowodorach widzimy (rycina 3), że rozpuszczalność spada w



Rycina 3.
Wykres rozpuszczalności metanu w węglowodorach. Odcięte podają ciśnienie w atmosferach, rzędne ilość metanu rozpuszczonego w litrach na litr rozpuszczalnika.

miarę wzrostu ciężaru molekularnego użytego węglowodoru jest więc najlepsza dla propanu, gorsza dla heksanu, najgorsza dla oleju gazowego.

Podobnie widzimy, że jest ona gorsza dla benzolu aniżeli dla cykloheksanu, dla tego ostatniego gorsza niż dla normalnego heksanu.

Wykres ten więc możemy następująco uogólnić, że rozpuszczalność metanu spada w miarę wzrostu ciężaru molekularnego użytego węglowodoru i jest gorsza dla aromatów, niż dla analogicznych naftenów, względnie dla parafinowych węglowodorów.

Na podstawie tego wykresu postawiliśmy przypuszczenie, że wytrącać się metanem powinny te węglowodory, które same są złemi rozpuszczalnikami dla metanu, a więc przedewszystkiem najwyżej molekularne związki, dalej aromaty, nafteny, a na samym końcu parafiny.

Przypuszczenie to jest oparte na analogji do układu dwu cieczy nie mieszających się, u których możemy obserwować zjawisko wzajemności polegające na tem, że jeśli ciecz A jest złym rozpuszczalnikiem dla cieczy B, to odwrotnie ciecz B będzie złym rozpuszczalnikiem dla cieczy A.

Podobnie jeśli jakiś związek jest złym rozpuszczalnikiem dla metanu, to z chwilą gdy wprowadzimy metan do roztworu tego związku np. w propanie, związek ten będzie się wytrącał z roztworu. Przypuszczenie to wymagało doświadczalnego potwierdzenia.

Jeżeli ono jest słuszne, to efektów podobnych jak przy metanie powinniśmy spodziewać się też przy użyciu innych gazów, które mają podobny wykres rozpuszczalności jak metan. Takim gazem jest np. wodór i w istocie rzeczy doświadczalnie wykazaliśmy, że działanie wodoru jest bardzo podobne do działania metanu. Ponieważ jednak rozpuszczalność wodoru w propanie jest znacznie mniejsza niż metanu, musimy stosować znacznie wyższe ciśnienia przy użyciu wodoru, ażeby uzyskać efekty podobne jak przy metanie. Stwierdziliśmy, że 120 *atm* wodoru daje taką samą ilość wytrąconych ciężkich składników, co około 30 *atm* gazu z Daszawy. W doświadczeniu tem użyliśmy substancyj barwnych, otrzymanych z pozostałości harklowskiej.

Znane są ciecze, które są bardzo złemi rozpuszczalnikami dla metanu np. nitrobenzol, analina i istotnie ciecze te wypadają z roztworu nasyconego w propanie pod wpływem wtłaczanego metanu.

Obecnie przejdziemy do opisu samych doświadczeń.

Surowce do niniejszych eksperymentów pochodziły z Państwowej Fabryki Olejów Mineralnych w Drohobyczu. Propano-butan rektyfikowano na stabilizatorach firmy „Małopolska" w Borysławiu. Analizy propano-butanu wykonywano na aparatach Podbielniaka. Zamiast metanu użyto suchego gazu ziemnego z Daszawy, który możemy uważać za bardzo wysoko procentowy metan.

Tok czynności był następujący:

Odnośny surowiec (np. ropę, pozostałość, lub dystylat) w odważonej ilości umieszczano w aparacie ciśnieniowym 4-ro lub 30-to litrowym, zamykanym na flansz. Do aparatu tego następnie wprowadzano propanobutan, którego ilość w pierwszem przybliżeniu wyznaczano w aparacie do rafinacji zapomocą płynnego SO_2 (według Edeleanu) ze szkiełkiem wziernikowem oraz podziałką. Ścisłe stosunki ilościowe oznaczono na drodze ważenia. Po najdokładniejszem wymieszaniu, które zależnie od materjału wyjściowego, trwało kilka do kilkunastu minut, roztwór klarowny w propanie przeprowadzano do innej flaszki stalowej, wytrzymałej na 150 *atm* ciśnienia. Do tego celu były użyte flaszki służące do przechowywania gazów pod ciśnieniem z normalnym

zaworem „Perun”. W tych flaszkach odbywało się wysycanie gazem ziemnym pod ciśnieniem, przyczem zawór był zwrócony ku dołowi. Wydzialającą się fazę olejową o wysokim ciężarze gatunkowym odpuszczano u dołu, przez otwarcie zaworu. Gaz ziemny pod ciśnieniem przeprowadzano z kompresora do opisanej flaszki za pośrednictwem półlitrowego naczynia ciśnieniowego z manometrem, z którego wskazania ciśnień odczytywano jako ciśnienia robocze odnośnych eksperymentów.

To pośrednie naczynie wykluczało możność dostania się oleju z kompresora do roztworu w propanobutanie.

Doświadczenia prowadzono we flaszkach dwu, dziesięcio, lub pięćdziesięcio litrowych. Przy wykonywaniu doświadczeń w skali dwulitrowej wyznaczano też przyrosty wagi po każdorazowej podwyżce ciśnienia oraz ubytki po każdorazowem odpuszczeniu produktu. Cyfry w ten sposób otrzymane dały nam przybliżone stosunki ilościowe procesu.

W pierwszych doświadczeniach przy zastosowaniu ważenia zwrócono uwagę na następujący szczegół: jeśli przedstawimy przyrost wagi jako odciętą, a przyrost ciśnienia jako rzędną, to w pewnym momencie zauważymy na krzywej silne załamanie charakteryzujące następujący stan:

Dużym przyrostom ciśnienia odpowiadają nieproporcjonalnie małe przyrosty na wadze. Fakt ten został wytłómaczony w ten sposób, że rozpuszczaniu metanu towarzyszy przyrost objętości cieczy, będący w ścisłej zależności od koncentracji metanu. Przy odpowiednio dużem ciśnieniu następuje przepełnienie flaszki, w których to warunkach możemy ściskać ciecz, ale nie możemy powodować dalszego wzrostu ilości metanu we flaszce. Punkt ten odpowiada owemu załamaniu krzywej. Na ten sam szczegół zwraca uwagę amerykańska praca z ostatnich miesięcy na temat równowag w układach węglowodorów (20).

Ilościowo[6]) stosunki wyglądają tak, że w jednym litrze propanu rozpuszcza się przy około 130 *atm* mniej więcej 240 *g* metanu, który powoduje przyrost około 1 litra cieczy. W tem też ujęciu możemy mówić o ciężarze gatunkowym metanu, który rozpuścił się w propanie.

Z powyższego jest oczywisty wniosek, że chcąc pracować pod ciśnieniem końcowem 100 *atm*, nie śmie się napełniać naczyń więcej niż do 50% ich pojemności.

Obecnie przytaczamy cztery przykłady, które ilustrują efekty niniejszego sposobu przeróbki:

I. Surowiec harklowski, tablica I. 10 300 *g* około 45% pozostałości z ropy Harklowa rozcieńczono 69 litrami propanobutanu w trzech porcjach, starając się o zachowanie możliwie podobnych warunków doświadczenia. Stężenia roztworów po usunięciu asfaltu wahały się w następujących granicach: 4,1; 4,3; 4,4 części wagowych propanobutanu na jedną część oleju. Wartości podane w tablicy I odnoszą się do średniej z tych trzech eksperymentów.

Równolegle przeprowadzone doświadczenia na dwulitrowym aparacie wykazały, że odbierane frakcjonaty zawierają pewną ilość propanu, a stężenie składników lotnych w olejach odbieranych wynosi 50 do 60% na 100% oleju t. zn. że np. na 100 *g* gotowego oleju odbierało się 150 do 160 *g* roztworu propanobutanu w oleju. Dzięki tej okoliczności wisko-

[6]) Podane cyfry ciśnień i ilości gramów, należy uważać jako wartości w pierwszem grubem przybliżeniu.

TABLICA I.

Pozostałość Harklowska; c. wł. 0,964; V_{100} 5,51; zapalność 217; stygność — 7.

Propano-butan: 89% C_3H_8 obok 11% C_4H_{10}.

Ilość prod.	Ilość prop.-butanu	Ciśnienie	Wydajność %	D 15,6	Wiskoza 50° °E	Wiskoza 98.9° 1210°FI °E	V. I.	V. G.	Stygność	Zapal.	L. kwasow.	L. zmydlenia	L. Conradsona w %	C. mol.	Nazwa	Barwa żółta	Barwa czerwona
10,300	69 *l*	8 *atm*	20,9	1,026						256	1,67				Asfalt		
8,143	,,	40	15,5	0,9905		19,4		0,912	+ 6	235	1,1	1,9	8,4	548	Subst. barwne		
—	—	50	7,4	0,9705	175	8,64		0,896	— 1	233	0,98	1,37	4,7	528	Pośred. produkt. między subst. i ich barwn.		
		70	20,9	0,947	42	3,95	44	0,875 0,877	+ 3	228	0,55	0,72	1,7	464	Olej ciężki	45	33,4
		100	18,9	0,9275	15,27	2,34	44	0,862 0,863	— 8	216	0,28	0,58	0,44	439	średni	35	7,25
Powyżej 100 *atm*			15,0	0,9065	4,26	1,55	51	0,854 0,852	—18 płynny	181	0,08	0,30	0,06	377	lekki	15	1,75

za bardzo ciężkich składników jak np. ciał barwnych, była w tym stopniu obniżoną, że dały się one łatwo odpuścić i ostro oddzielić od górnej fazy w temperaturze pokojowej. Rozcieńczenie fazy górnej wzrastało w miarę wytrącania się ciężkich olejów i wynosiło około 30 części wagowych propanobutanu na jedną część oleju po ostatniem wytrąceniu przy 100 *atm.*

Otrzymane frakcjonaty uwalniano od propanobutanu następująco: ciała barwne przez wygrzewanie do 150° i równoczesne przedmuchanie gazem ziemnym. Oleje przez zastosowanie próżni w 100°.

Oznaczenia analityczne wykonano według konwencjonalnie przyjętych przepisów Holdego.

Oznaczenia wiskozy wykonano na wiskozymetrze Vogel-Ossag z cechą P. T. R.

Dyskusja wyników:

Stopniowanie indeksów wiskozowych jest słabe, co wskazuje, że pozostałość harklowska w warunkach tak pomyślanej ekstrakcji przedstawia jednorodną mieszaninę, natomiast w systemie stałej wiskozowo-gęstościowej jest poprawa bardzo wyraźna, a każda następna frakcja jest szlachetniejsza od poprzedniej cięższej.

Przebieg stygności wskazuje, że cerezyny mają tendencję do koncentrowania się w cięższych frakcjonatach, jakkolwiek nie wyklucza się, że niniejszy fakt może być też wytłómaczony ostrem spadkiem krzywej wiskozy ciał barwnych.

Stopniowanie zapalności w interwale 75° między asfaltem a najlżejszym olejem wskazuje z jednej strony, że w asfalcie względnie w substancjach barwnych jest nagromadzona jeszcze spora ilość lotnych składników, z drugiej strony, że rozdział odbywa się też według zasad prężności par.

Liczby kwasowe oraz liczby zmydlenia mają charakterystyczny przebieg i wskazują, że substancje kwaśne mają tendencję dokoncentrowywania się w cięższych produktach.

Liczby Conradsona korzystniej wypadają dla lekkich frakcjonatów.

Stopniowanie ciężarów molekularnych jest również charakterystyczne zgodnie z założeniami natury fizyko-chemicznej.

Barwy olejów oznaczone na kolorymetrze Lovibonda wykonane w celce 1/4" wykazują, że produkty zupełnie nie wymagają rafinacji kwasem siarkowym.

Odporność frakcjonatów na utlenienie będzie przedmiotem osobnych studjów; na razie zwrócimy uwagę, że substancje barwne mają w zwyczajnej temperaturze wyraźną inklinację do ciemnienia na powierzchni zetknięcia się z powietrzem, co zdaje się wskazywać na ich łatwą reaktywność z tlenem.

Były wykonane też próby rozfrakcjonowania frakcjonatów, zarówno na drodze zimnej, przez powtórne rozpuszczanie w propano-butanie i wysycanie metanem, jak i przez rozdystylowanie. Przytoczymy najciekawszy wypadek rozdystylowania frakcjonatu otrzymanego między 70—100 *atm.* Dystylacja była przeprowadzona z łaźni metalowej, przy ciśnieniu 0,2 *mm/Hg* w temperaturze od 130—250°C łaźni.

Materjał wyjściowy: c. wł. 0,9275 wiskoza w 50° = 15,27° E; wiskoza w 98,9° = 2,34° E; V.I. = 44.

33-procentowa pozostałość: c. wł. 0,919, wiskoza w 50° = 40,7° E; w 98,9° = 4,28° E; V.I. = 71.

66-procentowy dystylat: c. wł. 0,9215; wiskoza w 50° = 9,02° E; w 98,9° = 1,85° E; V.I. = 19.

Mamy w tym wypadku do czynienia ze selektywną dystylacją, która pozwala otrzymać pozostałość o znacznie niższym ciężarze gatunkowym, niż dystylat, przy równoczesnej dużej poprawie indeksu wiskozowego. Na innych frakcjonatach obserwowaliśmy podobne efekty.

Ażeby wykazać o ile efekt frakcjonowania jest zależny od materjału rozcieńczającego, wykonano następujące doświadczenie:

Pozostałość harklowską, jak wyżej, rozcieńczono pięciokrotną objętością propano-butanu, celem usunięcia głównej masy asfaltu, z roztworu odpędzono propano-butan i tak uzyskany produkt odasfaltowany w ilości 130 *g*, rozcieńczono 673 *g* eteru naftowego o c. wł. 0,627 wrzącego do 33° (frakcja pentanowa). Roztwór ten wysycono gazem ziemnym pod ciśnieniem i stwierdzono, że wydzielanie się dolnej fazy rozpoczęło się przy około 130 *atm;* jakościowo więc biorąc efekt był podobny do efektów obserwowanych przy propanie, zjawisko jednak wydzielania się dolnej fazy przebiegało przy stężeniach gazu ziemnego leżących o 100 *atm* wyżej. Użycie bardzo lekkiego materjału jako czynnika wytrącającego asfalty, jest więc nieodzownym warunkiem łatwego frakcjonowania, co mogliśmy zaobserwować na wielu innych przykładach.

Wykonano też doświadczenia na oleju cylindrowym otrzymanym na drodze dystylacji z pozostałości harklowskiej, przyczem jako charakterystyczne należy podkreślić, że parafiny dokoncentrowały się w lekkich frakcjonatach, co przejawiło się w odpowiedniem stopniowaniu stygności, oraz że uzyskane w ten sposób frakcjonaty bardzo silnie ciemniały na łaźni wodnej.

II. Surowiec borysławski. Tablica II. Jako materjał wyjściowy służyła flegma otrzymana na dystylacji wysoko-próżniowej. Surowiec ten przeszedł już więc proces dystylacji. Flegmę tę rozcieńczono propano-bu-

TABLICA II.

Flegma z ropy borysławskiej odparafinowana.

Propano-butan: C_3H_8 — 45,7%; C_4H_{10} izo 36,5%

C_4H_{10} norm. 14,7%.

Ilość prop.	Ilość prop-butanu	Stosunek	Ciśnienie	Wydajność %	D 15,6	Wiskoza 50° °E	Wiskoza 98,9° °E	V. I	V. G	Stygność	Zapaln.
154	625	4,05	8		0,948	47,0	4,36	55	0,876 0,877		256
			60	25,5	0,9925		10,35		0,923		
			80	34,6	0,958	55,5	4,76	60	0,874 0,875	— 15	
			100	20,4	0,920	24,7	3,28	82	0,845 0,845	— 12	
			powyżej 100	15,4	0,8945	9,66	2,12	92	0,825 0,822	— 10	

TABLICA III.

Ropa Potok-Harklowa porównana z pozostałością. Propano-butan: 89% C_3H_8, 11% C_4H_{10}.

Ilość prod.	Ilość prop-butanu	Ciśnienie	Wydaj-ność %	D 15,6	Wiskoza 50° °E	Wiskoza 98,9° °E	V. I. Frakcjonat z ropy	V. I. Frakcjonat z poz.	V. G. Frakcjonat z ropy	V. G. Frakcjonat z poz.	Ciężar mol.
3318	22,5 *l*	8	4								
		80	10,75	0,983		11,64			0,909		445
		100	6,15	0,945	18,33	2,58	54	**41**	0,885 0,883	**874**	425
		130	14,55	0,912	3,07	1,45	53	**41**	0,867 0,864	**858**	314
		powyżej 130	52,7	0,8295							

tanem i odparafinowano sposobem *Self refrigeration* (15). Po odfiltrowaniu wydzielonej parafiny odpędzono propanobutan i otrzymano flegmę odparafinowaną, która służyła jako materjał wyjściowy dla tego doświadczenia.

Tablica II podaje wyniki. Pierwszy rząd podaje własności flegmy.

Dyskusja wyników: Charakterystyczny jest wzrost indeksu wiskozowego w miarę otrzymania coraz to lżejszych frakcjonatów, który dla najlżejszego produktu wynosi 92.

Ciekawy bardzo jest olej otrzymany między 60 — 80 *atm* który ma indeks wiskozowy 60, a więc 5 punktów wyżej niż materjał wyjściowy, a równocześnie i wyższą wiskozę w 210°F. Barwy frakcjonatów były bardzo jasne.

III. Ropa Potok-Harklowa w porównaniu do pozostałości. Tablica III zawiera zestawione wyniki frakcjonatów otrzymanych wprost z ropy Potok-Harklowa, obok frakcjonatów otrzymanych z pozostałości technicznej, która była pobrana w ten sposób, że stanowiła możliwie dokładny odpowiednik ropy. Wartości podane tłustym drukiem odnoszą się właśnie do frakcjonatów otrzymanych z pozostałości.

Dyskusja wyników: Wydzielanie substancyj barwnych kończy się przy przeróbce ropy około 80 *atm*, a więc przy stosunkowo wysokiem ciśnieniu, co należy przypisać obecności benzyn i nafty, które przeszkadzają wytrąceniu się substancyj barwnych.

Indeksy wiskozowe olejów otrzymanych wprost z ropy są o 12 punktów lepsze niż analogiczne z pozostałości. Trudno jest jednakowoż na podstawie tego doświadczenia przesądzać sprawę, czy ogrzanie ropy na dystylacji kotłowej wpłynęło na obniżenie się indeksu wiskozowego. W tej chwili raczej należałoby się wstrzymać z wyciągnięciem ostatecznego wniosku, gdyż przyczyna może leżeć w tem, że warunki doświadczenia wykonanego na ropie są odmienne aniżeli na pozostałości, że obecność benzyny i nafty powoduje

częściowe przedostanie się lekkich węglowodorów do olejów, których indeks wiskozowy może być tą małą ilością składników lekkich zmieniony. Za tem przypuszczeniem przemawiałaby stała wiskozowo-gęstościowa, która korzystniej kształtuje się dla frakcjonatów z pozostałości, aniżeli dla frakcjonatów z ropy.

Produkt powyżej 130 *atm*, z powyższego doświadczenia o c. wł. 0,836 można traktować jako ropę odolejoną, który wrze w 73% poniżej 300° (według Englera). Materjał ten w ilości 810 *g*, rozcieńczono 1780 *g* propano-butanu i powtórnie wysycono do 150 *atm* gazem ziemnym i otrzymano:

264 g fazy dolnej o c. g. 0,8545
100 „ „ pośredn. o c. g. 0,8395
361 „ „ górnej o c. g. 0,8035
85 „ strat.

Frakcjonaty te drugorzędne mają różne krzywe wrzenia.

Doświadczenie to wskazuje, że w obrębie lekkich węglowodorów istnieje możliwość otrzymania zapomocą propano-butanu produktów różniących się własnościami.

TABLICA IV

Dystylaty olejowe z Ropy Potok - Harklowej w porównaniu z frakcjonatami.

Cięż. właść.		Wiskoza w 50°C, °E		V. I.		V. G.		Stygność		Zapaln.	Liczba kwasowa		Techniczna wydajność	
dystylat	frakc.	dystyl.	frakc.	dystyl.	frakc.	dystylat	frakc.	dystyl.	frakc.	dystyl.	dystyl.	frakc.	dystyl	frakcjonat
0,928		3,4		— 52		0,886 0,886		—18°pł.		178	1,74		12,4%	
0,936	**0,914**	6,7	**7,21**	+ 2,5	**48**	0,885 0,886	**855** **854**	— 18 pł.	**— 17**	203	1,47	**0,19**	17,6	**33,1**
0,943		17,3		— 15		0,882 0,885		— 18 pł.		228	1,29		9,5	
0,9515		25,4		— 21		0,888 0,892		— 15		228	1,28		5,6	
0,9585		25,8		+ 20				+ 11,5		210	0,38		25,2	
0,950	**0,948**	44	**42,8**	+ 17	**44**	0,880 0,883	**878** **879**	— 9	**+ 5**	265	0,50	**0,50**	7,2	**38,5**
0,956		74,2		+ 15		0,881 0,886		— 6		282	0,30		0,6	
0,966		14,9				0,893		+ 6		303			4,00	
0,942		14,3		+ 8	**46**	0,884 0,886	**0,865**	— 10					średnia 84,1	

IV. Pozostałość Potok-Harklowa w porównaniu z dystylatami technicznemi. Tablica IV zawiera zestawione własności dystylatów z pozostałości Potok-Harklowa, pochodzących z dystylacji wysokopróżniowej z kondensatorem barometrycznym obok własności frakcjonatów otrzymanych z tego samego surowca. Wartości podane tłustym drukiem odnoszą się właśnie do frakcjonatów.

Dyskusja wyników: Ciężary gatunkowe analogicznych frakcjonatów są niższe. Indeksy wiskozowe, jak i stała wiskozowo-gęstościowa są korzystniejsze dla frakcjonatów. Średnia frakcjonatów, ma indeks o 38 punktów lepszy niż średnia dystylatów. Tutaj zaznaczymy, że dystylaty rafinowane kwasem siarkowym poprawiają swój indeks wiskozowy o 20 do 26 punktów. W przypadku frakcjonatów obserwowano również poprawę indeksu wiskozowego po rafinacji kwasem siarkowym.

Liczby kwasowe wskazują, że dystylaty są bardziej kwaśne, a ilość grup karboksylowych jest większa w lekkich dystylatach niż w ciężkich, podczas gdy u frakcjonatów sprawa ta kształtuje się odwrotnie.

Na zakończenie rzucimy parę uwag natury technologicznej.

Operacje przedstawione mają charakter technicznie łatwy do opanowania, technika wysokich ciśnień nie przedstawia dzisiaj żadnych trudności, a koszt kompresji gazów jest bardzo niski.

Propano-butan jest produkowany dzisiaj w dużych ilościach, a sytuacja w przemyśle gazolinowym jest tego rodzaju, że nowe źródła zastosowania propano-butano są bardzo po-

żądane. W ten sposób przemysł naftowy byłby zupełnie uniezależniony od innych przemysłów chemicznych, gdyż oleje z odpowiednio dobranych surowców mogą obyć się bez rafinacji kwasem siarkowym.

ZESTAWIENIE LITERATURY CYTOWANEJ.

1. Bell. American Petroleum Refining.
2. Holde. Kohlenwasserstoffe u. Fette, VII wyd. 137.
3. World Petroleum Congress. London 1934. tom II.375.
4. Oil Gas J. 1933.
5. C. Walther. Erdöl Teer **4**, 510, 528, (1928); **5**, 619, (1929); **6**, 415, (1930).
6. C. Walther. Schmiermittel. str. 104.
7. C. Walther. Erdöl Teer, **7**, 382, (1931).
8. Dean & Davis. Chem. Metall Eng. **36**, 618 (1929).
10. R. P. Genereaux. Ind. Eng. Chem. **22**, 1382 (1930).
10. C. M. Larsen, W. C. Schwaderer. Nat. Petr. Nevs 24, Nr. 2, 26 (1932).
11. Hill, Coats. Ind. Eng. Chem. **20**, 641 (1928).
12. Mc. Cluer, Fenske. Ind. Eng. Chem. **24**, 1371 (1932).
13. Gurwitsch, Wissenschaftl. Grundl. der Erdölverarb. II wyd. (1924), 329.
14. Refiner November 1933; Oil Gas J. (1934), March 29.
15. Refiner W. H. Balhe, R. N. Giles, C. E. Adaus 1933, May 329.
16. World Petroleum Congress. London 1934. tom. II. 337 i następne.
17. Nat. Petr. Nevs (1933), November.
18. Chem. Zentr. I. 3396, 3524, (1933).
19. Ind. Eng. Chem. **23**, 44, (1931).
20. Ind Eng. Chem. **26**, 214, (1934).
21. Ferris, Dirkhimer, Henderson. Ind. Eng. Chem. **23**, 753, (1931).

SUMARY.

A new method for separation of mineral oils into fractions of different properties is described.

The fractionation is accomplished by saturation of solutions of crude petroleum, petroleum residues, lubricating oil distillates etc. in light hydrocarbons with gases under pressure.

The Polish patent of the Institute for Chemical Research of 1920, which refers to a method of precipitating asphaltic substances from petroleum products by hydrocarbons boiling at below room temperature, has been chosen as a starting point for this investigation. By the use of commercial propane as a solvent precipitating asphalts, and by subsequent saturation of this solution of petroleum residues with methane or natural gas at suitable pressure, the effect of lub-oils fractionation can be attained. This effect may be modified by regulating the pressure of the gas, the nature of the solvent, etc.

One of the physico-chemical characteristics of this gas solvent process is that by the use of methane those fractions are precipitated, forming a new liquid phase, which represent bad solvents for methane. The resultant conclusion that an analogous effect is to be expected in the event of hydrogen application has since been confirmed by experiments.

A noticeable increase in the volume of the solution has been observed at higher pressures, this phenomenon, which is of practical importance, being accounted for by an increased solubility of methane. A feature of some interest of the above new method is that for the first time a number of different oil fractions has been prepared at room temperature without the application of heat and chemicals. Furthermore, these cold-fractionated lub-oils have a better colour and transparency and a better Visc. Index than oils obtained from the same crudes by distillation and acid treatment.

Ciśnienie osmotyczne i efekt cieplny reakcyj chemicznych w świetle termodynamiki technicznej

La pression osmotique et l'effet thermique des réactions chimiques au point de vue de la thermodynamique technique

Prof. Czesław GRABOWSKI

Nadeszło 5 czerwca 1934.

1. Wstęp.

Praca niniejsza dąży przedewszystkiem do *celu* czysto *technologicznego*, a mianowicie do takiego wyjaśnienia zasad termodynamiki reakcyj chemicznych, aby można było obliczyć teoretycznie *efekt cieplny* pewnej reakcyi chemicznej w dowolnych warunkach, o ile rozporządzamy pewnem minimum wiadomości ustalonych drogą doświadczalną. Mam tu na myśli przedewszystkiem odwracalne reakcje chemiczne zachodzące w fazie gazowej, dla których (jak zobaczymy niżej) do wymienionego celu wystarczą następujące dane: 1) ciepło reakcji w pewnej określonej temperaturze i w określonych warunkach, 2) równania charakterystyczne każdego z poszczególnych reagentów.

Jako podstawy logiczne pracy niniejszej starałem się wykorzystać dwie tezy naukowe zaczerpnięte z prac prof. Wł. Natansona:

1) „Zjawiska termodynamiczne są przemianami *wirtualnemi*, w tem samem znaczeniu, w którem o wirtualnych przemianach mówimy w statyce"[1]).

---

[1]) Przegląd Techniczny r. 1925, Nr. 2, str. 35.

2) „Każda nauka powstaje dzięki możliwości wyodrębnienia, w odmęcie Natury, pewnego szczególnego, oznaczonego stosunkowo prostego zadania"[2]).

Pierwszą z tych dwóch tez zastosowałem specjalnie w rozdziale 4, rozpatrując przebieg reakcyj chemicznych na *wyobrażalnym modelu* van't Hoffa. Teza druga według mego przekonania upoważnia mnie do stosowania w rozważaniach termodynamicznych *modeli wyobrażalnych*, gdyż modele takie a) ułatwiają zrozumienie istoty zagadnienia, b) w wielu wypadkach (jak np. klasyczny model van't Hoffa) pozwalają rozdzielić zagadnienie skomplikowane na szereg zadań stosunkowo prostych. Wprawdzie *zjawisko modelowe* traktować powinniśmy jako pewien (czasami uproszczony) poszczególny wypadek, który nie upoważnia nas jeszcze do tych uogólnień, do jakich dąży nauka; lecz porównywając *zjawiska realne* (czy to laboratoryjne, czy też techniczne) ze zjawiskiem modelowem, możemy wprowadzić *realne poprawki* do teoryj, które słuszne są jedynie dla zjawiska wyobrażalnego, modelowego.

Taka metoda myślenia jest dla mnie jako dla inżyniera bardziej dostępna, niż metoda myślenia tezami ogólnemi, jaką widzimy w „Termodynamice" Plancka i która przeważa w „Chemji fizycznej" Euckena[3]), a która, jak mi się zdaje, jest bliska metod myślenia *mechaniki analitycznej*. Przypuszczam, że *modelowy* system rozważania zjawisk termodynamicznych jest bardziej dostępny i dla ogółu inżynierów chemików (jako inżynierów eksperymentatorów), niż system *analityczny*, tem bardziej, że i prof. Świętosławski w swej „Chemji fizycznej" wielokrotnie korzysta z modeli wyobrażalnych.

Teza trzecia, na której oparte są rozważania rozdziałów 3 i 4, a którą w rozdziale 2 staram się uzasadnić, polega na tem, że *praca użytkowa* nie jest identyczna z pracą *zewnętrzną*, lecz jest to wzięta ze znakiem minus *praca techniczna*. Myśl ta przebija wyraźnie u prof. W. Schülego w tomie II „Technische Thermodynamik"[4]), aczkolwiek autor nie stara się jej udowodnić i w dziele swem konsekwentnie myśli tej nie przeprowadza. Pojęcie o pracy technicznej (o ile mi wiadomo) stanowi dorobek termodynamiki technicznej[5]), lecz nie zyskało ono dotychczas prawa obywatelstwa ani w termodynamice teoretycznej, ani w termochemji[6]).

Trudno mi jednak było pogodzić się z myślą, by pojęcie o takiej pracy, którą skonstatowano w silnikach realnych, nie miało zastosowania do silników wyobrażalnych, jak silnik Carnota i rozprężarki modelu van't Hoffa. Dla tego też w pracy niniejszej i w następnej[7]) starałem się zastosować pojęcie o pracy technicznej w szeregu wypadków, w których dotychczas pracę użytkową utożsamiano z pracą zewnętrzną.

Wreszcie w pracach tych stosować będę potencjał termodynamiczny zwany obecnie *entalpią* i, z którym spotykamy się już w termodynamikach teoretycznych, jako z pewną funkcją termodynamiczną; potencjał ten znalazł szerokie zastosowanie w termodynamice technicznej, a według mego przekonania może oddać usługi i w termochemji.

W pracy niniejszej stosować będę następujące oznaczenia:

A — cieplny równoważnik pracy (w jednostkach technicznych $A = \frac{1}{427}\frac{kcal}{kgm}$)
p, P — ciśnienie
P_{zb} — „ w zbiornikach modelu van't Hoffa
p_{cz} — ciśnienie cząstkowe,
π — ciśnienie osmotyczne,
V — objętość właściwa,
V_0 — objętość właściwa ciała skondensowanego w 0^0K lub dowolnego czynnika w 0^0K warunkowem,
W — praca zewnętrzna (równanie 3),
L — praca techniczna (równanie 1),
$(-L)$ — praca użytkowa (równanie 2),
U — energja wewnętrzna względna,
u_0 — energja wewnętrzna ciała skondensowanego w $0^0 K$,
i — entalpja względna (równanie 5),
I — entalpja bezwzględna (równanie 39),
Q — ciepło pobierane przez czynnik od otoczenia,
$q = (-Q)$ — ciepło pobrane przez otoczenie od czynnika,
U — ciepło reakcji chemicznej (równanie 33),
₦ — praca maksymalna reakcji chemicznej (równanie 24),
U_0 — ciepło reakcji chemicznej układów skondensowanych w $0^0 K$,

[2]) „Oblicze natury". Kraków, r. 1924, str. 40.
[3]) Prof. Eucken w „Grundriss der physikalischen Chemie" (r. 1934 wyd. IV) nie korzysta z modelu van't Hoffa, aczkolwiek podając termodynamiczny dowód prawa Raoulta, stosuje model (str. 269, rycina 71), którego modyfikację podałem na rycinie 9. Planck na str. 219 swych „Vorlesungen über Thermodynamik" (wyd. 1921 r.) korzysta również z wyobrażalnego modelu (rycina 5).
[4]) W rozdziale traktującym o termodynamice reakcyj chemicznych na wykresach na rycinie 73 (str. 163) i rycinie 75 (str. 170 obok modelu van't Hoffa podanych). Wyd. III r. 1920. Berlin. Springer.
[5]) Patrz prof. B. Stefanowski. Termodynamika Techniczna, str. 18. W. Schüle, t. I, r. 1921, wyd. IV, str. 478.
[6]) Prof. Eucken w „Grundriss der physikalischen Chemie r. 1934, na str. 77 w odsyłaczu wspomina, że całka $\int_{p_2}^{p_1} vdp$ *„technische Arbeit"* znalazła zastosowanie w termodynamice technicznej, lecz nie objaśnia bliżej znaczenia tej całki.
[7]) P. t. „Nowy pogląd na równanie Helmholtza i twierdzenie Nernsta", którą równocześnie oddaje do „Roczników Chemji".

U_V — ciepło reakcji chemicznej w naczyniu reakcyjnem modelu van't Hoffa.

U_{zb} — wyobrażalne ciepło reakcji chemicznej dla zbiorników modelu van't Hoffa (równanie 50 i 51).

Q_L — dodatnie lub ujemne ciepło doprowadzone z otoczenia do reagentów modelu w celu utrzymania stałej temperatury podczas rozprężania i sprężania,

F_t — pole tłoka,

F — potencjał Helmholtza (energja swobodna) dla czynnika jednorodnego,

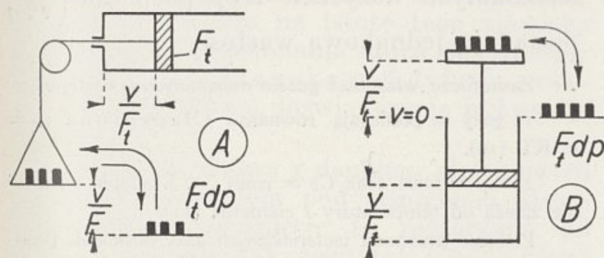
F_{rch} — potencjał Helmholtza dla reakcji chemicznej,

$$\sum_{prod}^{sub} X = \sum^{sub} X - \sum^{prod} X$$

$$\left(\text{tak samo jak } \int_1^2 dx = x_2 - x_1\right).$$

2. Praca użytkowa i entalpja.

Zakładam, że *jednorodny* czynnik termodynamiczny wraz z *siłami zewnętrznemi* stanowi *układ odosobniony*. Jako model wyobrażalny takiego układu przyjmuję (rycina 1A)



Rycina 1.

cylinder poziomy z ruchomym nieważkim tłokiem[8]). Zgodnie z zasadami termodynamiki teoretycznej zakładam, że *na czynnik nie działa zupełnie siła ciężkości*, natomiast jako *modele sił zewnętrznych* przyjmuję elementarne *ciężarki* wagi dG, które są *jedynemi siłami* działającemi na tłok. Niech przekrój tłoka będzie F_t, to $dG = F_t\, dp$.

Energję dodatnią lub ujemną doprowadzamy do czynnika pod dwiema postaciami: pod postacią *ciepła* i pod postacią *pracy mechanicznej*. Umówimy się, że *energję pobraną przez czynnik* traktować będziemy jako *dodatnią;* będzie to energja oddana przez otoczenie. Aby mieć możność bilansowania pracy mechanicznej dodatniej i ujemnej, musimy przyjąć pewien poziom za *zerowy* i na tym poziomie umieścić odpowiedni zapas ciężarków. Za ten poziom najdogodniej będzie przyjąć taką pozycję szalki do ciężarków, przy której objętość czynnika $v = 0$. Pod tłokiem w warunkowem zerze temperatur (np. w temperaturze $T_0 = 0^oC$) umieszczamy pewną jednostkę masy czynnika, której objętość pod ciśnieniem p_0 równa się v_0. A zatem, aby otrzymać omówiony stan początkowy czynnika, musieliśmy podnieść ciężarki $F_t\, p_0$ na wysokość $v_0 : F_t$ czyli *siły zewnętrzne* wykonały dodatnią pracę mechaniczną $v_0\, p_0$, a czynnik pobrał energję (wyrażoną w jednostkach cieplnych) Av_0p_0. Podczas ogrzewania czynnika objętość v wzrasta; jeżeli równocześnie chcemy zmieniać ciśnienia działające na tłok, to musimy elementarne ciężarki $F_t dp$ albo podnosić na wysokość $v : F_t$ albo na tę wysokość ciężarki te opuszczać, czyli wykonywać elementarne prace $vdp \gtreqless 0$. Pracę taką w polskiej literaturze technicznej prof. Stefanowski nazwał *pracą techniczną*[9]).

Jeżeli ciężarki zdejmujemy z szalki i opuszczamy je wdół, to czynnik traci energję ($vdp < 0$), lecz strata ta może być zużyta na wykonanie pracy mechanicznej w otoczeniu (np. kosztem tej energji można podnosić ciężarki w innej analogicznej instalacji, a więc rozprężając jeden czynnik możemy sprężać drugi). Będzie to zatem ta praca, którą nazywamy *pracą użytkową*[10]). Dla tego też w dalszym toku pracy niniejszej przytrzymywać się będę następującej terminologji: dodatnią lub ujemną *energję mechaniczną pobraną przez czynnik* od otoczenia będę nazywał pracą *techniczną*

$$dL = A\, vdp \quad \ldots\ldots \quad (1)$$

natomiast dodatnią lub ujemną energję mechaniczną *pobraną od czynnika przez otoczenie* traktuję jako *pracę użytkową*

$$d(-L) = -A\, vdp \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

Wyżej omówiony model wyjaśnia nam poglądowo również i pojęcie o t. zw. *pracy zewnętrznej*

$$dW = A\, pdv \quad \ldots\ldots \quad (3)$$

jako o pracy wykonanej przez czynnik na pokonanie sił zewnętrznych. Różnicę pomiędzy W i L wyjaśnia nam również wykres na rycinie 2 podany.

---

[8]) Porównaj prof. Świętosławski, Chemja Fizyczna, I, str. 15, rycina 2 i str. 27, rycina 8.

[9]) Na str. 17 — 18 „Termodynamiki technicznej" prof. Stefanowski traktuje pracę techniczną jako pewną funkcję matematyczną, a następnie zaznacza, że „w silnikach w tej właśnie formie wyraża się praca dostarczana lub czerpana przez tłok". W podobny sposób funkcję tą traktuje prof. W. Schüle na str. 478, t. I „Technische Thermodynamik" (Berlin 1921). Zastosowanie tej funkcji, naprzykład do maszyn parowych, znajdujemy na str. 228 „Termodynamiki" prof. Stefanowskiego.

[10]) Na str. 164 „Zasad termodynamiki" (Warszawa 1912) Inż. St. Patschke (późniejszy rektor Politechniki Warszawskiej w r. 1916) pisze: „Gdy z przemiany korzystamy jako ze źródła energji dla wytwarzania pracy mechanicznej, to wartość energji, jaką pozyskać w przemianie możemy pod postacią energji mechanicznej nazywamy *energją użytkową*".

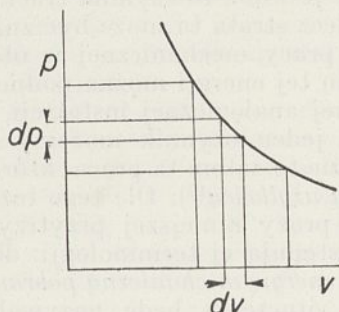
Według pierwszej zasady termodynamiki

$$dQ = du + dW \quad . . . . . (4)$$

Jeżeli w równaniu tem uwzględnimy również energję pobraną przez czynnik w postaci pracy technicznej, to otrzymamy nową funkcję zwaną *entalpją*[11]).

$$dQ + dL = du + A\,pdv + A\,vdp = du +$$
$$+ Ad\,(pv) = d\,(u + Apv) = di \quad . . . (5)$$

A zatem entalpja (zwana dawniej zawartością ciepła lub wartością cieplną, „Wärmeinhalt") nie jest bynajmniej oderwaną funkcją matematyczną (jak by to z wykładów matematycznych sądzić było można), lecz posiada konkretne znaczenie fizyczne, gdyż *przyrost entalpji* oznacza *całkowitą ilość energji pobranej przez czynnik* w postaci (dodatniego lub ujemnego) *ciepła* oraz (dodatniej lub ujemnej) pracy mechanicznej zwanej *pracą techniczną*.



Rycina 2.

Widzimy więc, że według wyżej podanego modelowego ujęcia zjawisk termodynamicznych praca zewnętrzna nie jest bynajmniej identyczna z pracą użytkową. Identyczność ta zachodzi tylko podczas izotermicznych przemian gazów doskonałych (t. j. podlegających równaniu Clapeyrona),

$$(dW)_T = A\,pdv = -(dL)_T = -A\,vdp \quad . (6)$$

co według mego przekonania spowodowało pewne nieporozumienia w termodynamice reakcyj chemicznych[12]).

W rozdziale 4 postaram się wyjaśnić względny charakter funkcji i, oraz podam te podstawy *termochemiczne*, które według mego przekonania pozwalają nam operować *bezwzględną* wartością *entalpji* I (równanie 39). Narazie zatrzymam się jedynie nad temi własnościami funkcji i, które znajdą zastosowanie w rozdziale 4.

Jeżeli podczas wzrostu temperatury czynnik pozostaje w tej samej fazie, w jakiej był poprzednio, to pochodne cząstkowe entalpji $\frac{\partial i}{\partial T}$ dla przemian izobarycznej, izochorycznej i adiabatycznej możemy określić z łatwością na podstawie równania (5) $di = dQ + dL$, a mianowicie:

Podczas przemiany izobarycznej $dL = A\,vdp = 0$, więc

$$\left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = C_p \quad . . . . (7)$$

Podczas przemiany izochorycznej

$$\left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_v = C_v + Av\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \quad (8)$$

Wreszcie gdy $S = const$, $dQ = 0$, to

$$\left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_S = Av\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S \quad . . . (9)$$

Z łatwością można dowieść, że dla gazów doskonałych wszystkie trzy pochodne $\left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)$ posiadają jednakową wartość.

Zasadnicze własności *gazów doskonałych* są następujące:

1) gazy te podlegają równaniu Clapeyrona $pv = RT$ (10),

2) $C_p = const$ oraz $C_v = const$, t. j. ciepła właściwe nie zależą od temperatury i ciśnienia (11).

Podczas przemian *izotermicznych* gazy doskonałe posiadają następujące własności:

1) Z równania Clapeyrona wynika, że $(dW)_T = -(dL)_T$ (6) patrz wyżej),

2) na podstawie własności C_v widzimy, że

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = 0, \text{ t. j. } (u)_T = const \quad . . . (12)$$

3) na podstawie pierwszej zasady termodynamiki oraz (6)

$$(dQ)_T = Apdv = -Avdp = (dW)_T = -(dL)_T \quad (13)$$

4) z równań (5) i (13) wynika, że

$$\left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T = 0, \text{ t. j. } (i)_T = const \quad . . . (14)$$

Podczas przemiany izobarycznej $(dQ)_p = C_p\,dT$, a zatem

a) na podstawie pierwszej zasady termodynamiki

$$Apdv + C_v\,dT = C_p\,dT,$$

skąd

$$Apdv = (C_p - C_v)\,dT \quad . . . . (15)$$

b) dla gazu doskonałego $Apdv = AR\,dT$, a zatem dla gazu doskonałego

$$C_p - C_v = AR \quad . . . . . (16)$$

---

11) Wyraz grecki, niem. „Enthalpie".

12) Kurs nauki o aparaturze przemysłu chemicznego (który pod nazwą „maszynoznawstwa chemicznego" wykładany jest w semestrze V i VI na wydziale chemicznym Politechniki Warsz.) rozpoczynam od krótkiego kursu termodynamiki technicznej (który stanowi uzupełnienie kursu termodynamiki teoretycznej wykładanej przez prof. Świętosławskiego w kursie chemji fizycznej). W tym krótkim kursie termodynamiki technicznej (od r. ak. 1922/3) przemiany termodynamiczne rozpatruję na pionowym modelu (rycina 1 B) analogicznym do modelu wyżej opisanego.

Natomiast dla gazów rzeczywistych *nie podlegających* równaniu Clapeyrona

$$C_p - C_v \neq AR \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

Podczas przemiany izochorycznej (gdy $dW = O$) dla gazu doskonałego

$$Av\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = AR = C_p - C_v,$$

więc

$$\left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_v = C_p \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

Wreszcie każdą nieskończenie małą przemianę adiabatyczną odwracalną możemy zastąpić dwiema kolejnemi przemianami, izobaryczną (lub izochoryczną) i izotermiczną; a ponieważ dla gazów doskonałych (równanie 14) $\left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T = 0$,

więc

$$\left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_S = \left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_p = C_p \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

Z własności gazów doskonałych korzystać będziemy w dalszym toku pracy niniejszej.

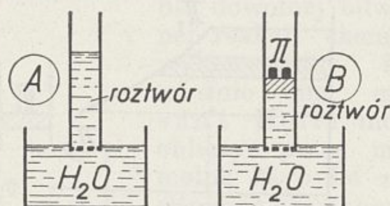
3. Ciśnienie osmotyczne i model van't Hoffa.

Jednem z podstawowych pojęć chemji fizycznej jest pojęcie o ciśnieniu osmotycznem. Prawdziwe światło na istotę tego zjawiska według mego przekonania rzuca doświadczenie prof. Maxa Plancka nad dyfuzją wodoru[13]). Przebieg tego doświadczenia był następujący.

Rurkę platynową z denkiem platynowem napełniono wodorem pod ciśnieniem atmosferycznem. Zamknięcie to rozżarzono do czerwoności, wskutek czego stało się ono błoną przepuszczalną dla wodoru i nieprzepuszczalną dla powietrza. Po czterech godzinach okazało się, że wodór prawie całkowicie przedyfundował do atmosfery. Jest więc rzeczą jasną, że przyczyną t. zw. ciśnienia osmotycznego była w danym wypadku różnica pomiędzy ciśnieniem wodoru w rurce i ciśnieniem cząstkowem wodoru w atmosferze, a więc różnica *stężeń czynnika.*

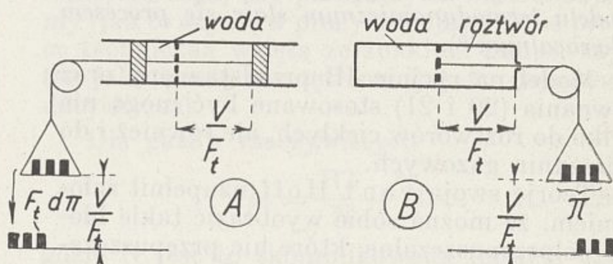
Przyczynę ciśnienia osmotycznego w płynach nieściśliwych, t. j. w cieczach, według mego przekonania stanowi również różnica stężeń czynnika; będzie to zatem różnica pomiędzy stężeniem czystego rozpuszczalnika i stężeniem rozpuszczalnika w roztworze. A więc ciśnienie osmotyczne rozpuszczalnika będzie pewną *funkcją stężenia ciała rozpuszczonego.* Według hipotezy van't Hoffa dla roztworów rozcieńczonych funkcja ta posiada niezwykle prostą postać wynikającą z założenia, że do cząsteczek ciała rozpuszczonego w danym wypadku stosować można równanie Clapeyrona[14]).

Aby wyjaśnić sobie pracę ciśnienia osmotycznego z punktu widzenia *praw termodynamiki*, zakładam, że *na roztwór i na rozpuszczalnik nie działa* wcale *siła ciężkości;* dla tego też na wyobrażalnym modelu siły osmotycznej nie równoważy hydrostatyczny słup roztworu (rycina 3A), lecz wyobrażalna siła zewnętrzna.



Rycina 3.

Stosując w danym wypadku zasady modeli w rozdziale 2 na rycinie 1 przedstawionych, pokrywam roztwór nieważkim tłokiem obciążonym zespołem elementarnych ciężarków πF_t (rycina 3B). Model ten można będzie zastąpić poziomym cylindrem przedzielonym nieruchomą błoną nieprzepuszczającą ciała rozpuszczonego, a wtedy i rozpuszczalnik zakryć należy ruchomym tłokiem. W ten sposób otrzymamy model na rycinie 4A przedstawiony. Jeżeli z szalki zdejmować będziemy elementarne ciężarki $F_t d\pi$, to nasze czynniki wykonają *pracę użytkową* $V d\pi$, a



Rycina 4.

równocześnie rozpuszczalnik przenikać będzie do roztworu i tłoki przesuną się na prawo. Model ten możemy zmodyfikować jeszcze w taki sposób, że zamiast dwóch ruchomych tłoków damy dwie nieruchome pokrywy, a błonę umieścimy w ruchomym tłoku. W ten sposób otrzymamy model podany na str. 263, t. II „Chemji fizycznej" prof. Świętosławskiego (rycina 4B). Na obydwóch modelach poziom zerowy szalki odpowiada tym pozycjom tłoków, dla których objętość roztworu $V = 0$. A zatem *praca użytkowa* wykonana

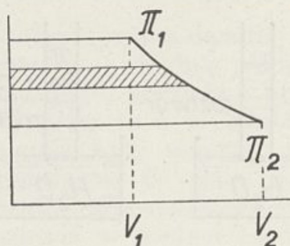
[13]) „Vorlesungen über Thermodynamik, wyd. VI r. 1921, str. 218—219.

[14]) Prof. Świętosławski (Chemja fizyczna, II str. 270) wyprowadził wzór na ciśnienie osmotyczne, który różni się od wzoru van't Hoffa spółczynnikiem zależnym od gęstości roztworu i rozpuszczalnika, oraz od stężeń tych składników.

przez *ciśnienie osmotyczne* podczas rozcieńczania roztworu rozpuszczalnikiem równać się będzie

$$(-L) = -\int_{V_1}^{V_2} V d\pi > 0 \quad . \quad . \quad (20)$$

gdzie V_1 i V_2 będą to początkowa i końcowa objętość roztworu (rycina 5). Natomiast *pra-*



Rycina 5.

cę zewnętrzną wyrazi nam wzór:

$$W = \int_{\pi_1}^{\pi_2} \pi dV > 0 \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

Jeżeli na szalkę naszego modelu ciężarki będziemy nakładali, t. j. wykonymy *dodatnią pracę techniczną* ($L > 0$, czyli ujemną pracę użytkową), to tłok przesuwać się będzie na prawo (rycina 4B), przemiana zajdzie w kierunku odwrotnym: rozpuszczalnik oddzielać się będzie od roztworu. W ten sposób *nieodwracalne zjawisko dyfuzji na wyobrażalnym modelu termodynamicznym staje się procesem odwracalnym*[15]).

Model na rycinie 4B przedstawiony oraz równania (20 i 21) stosowane być mogą nie tylko do roztworów ciekłych, ale również i do mieszanin gazowych.

Teorję swoją van't Hoff uzupełnił założeniem, że można sobie wyobrazić takie błony półprzepuszczalne, które nie przepuszczają pewnego dowolnego składnika, przepuszczając roztwór lub mieszaninę innych. Stosując takie błony, opracował on wyobrażalny model aparatu do wykonywania odwracalnych reakcyj chemicznych w środowiskach gazowych[16]).

Model ten służy do poglądowego przedstawienia (a tem samem służy za podstawę do teoretycznego sformułowania) największej *pracy użytkowej*, jaką osięgnąć możemy w odwracalnych procesach izotermicznych; w pewnych warunkach, o których mowa będzie niżej, praca ta — nazwana w termochemji *pracą maksymalną* — według teorji van't Hoffa stanowi miarę powinowactwa chemicznego. Główną składową część tego wyobrażalnego modelu stanowi naczynie reakcyjne, w którem w pewnej określonej temperaturze mamy ustaloną równowagę pomiędzy substratami i produktami reakcji odwracalnej. Zawartość naczynia jest tak wielka, że doprowadzenie do niego niewielkich ilości substratów reakcji w stosunkach stechjometrycznych nie narusza stanu równowagi. Dla tego też do owego naczynia możemy doprowadzić niewielkie ilości substratów reakcji, które *przereagują całkowicie;* jeżeli następnie usuniemy świeżo otrzymane produkty, to zawartość naczynia powróci do swego stanu pierwotnego.

Oprócz naczynia reakcyjnego model van't Hoffa (rycina 6A) posiada szereg zbiorników (ryciny 6 i 7) do substratów i produktów reakcji oraz szereg pomp, które przenoszą reagenty ze zbiorników do naczynia reakcyjnego lub odwrotnie. Jeżeli podczas takiego przenoszenia czynnik rozpręża się, to wykonywa on dodatnią pracę użytkową ($-L$), t. j. pompa pracuje jako *rozprężarka*, czyli jako silnik; jeżeli natomiast pompa pracuje jako *sprężarka*, to czynnik pobiera dodatnią pracę techniczną (L), czyli wykonywa ujemną pracę użytkową. Przez *pracę maksymalną* reakcji chemicznej rozumiemy sumę prac *użytkowych wykonanych przez reagenty* i stosując najnowsze znakowanie Eucken a[17]) oznaczamy ją literą ₦, a zatem

$$₦ = \sum^{sub} (-L) + \sum^{prod} (-L) = \sum (-L) \quad (22)$$

co w rozdziale 4 bliżej zostanie wyjaśnione (równanie 44).

Substraty reakcji wprowadzamy do naczynia reakcyjnego, a produkty wyprowadzamy z tego naczynia przez wyobrażalne błony dobrane odpowiednio do każdego z reagentów. Ciśnienia w naczyniu reakcyjnem i w różnych zbiornikach mogą być różne i są od siebie niezależne. Dla charakterystyki powinowactwa chemicznego posiada specjalne znaczenie taki wypadek, kiedy ciśnienia te są jednakowe P; przyjmujemy je wtedy jako *jednostkę*

$$P = 1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

dla ciśnień cząstkowych w naczyniu reakcyjnem. Najczęściej ciśnienie w zbiorniku dobieramy większe od ciśnienia cząstkowego tegoż reagentu w naczyniu reakcyjnem; lecz mogą być również i wypadki odwrotne[18]).

Na specjalną uwagę zasługuje metoda wyobrażalnego przenoszenia *gazowych* reagen-

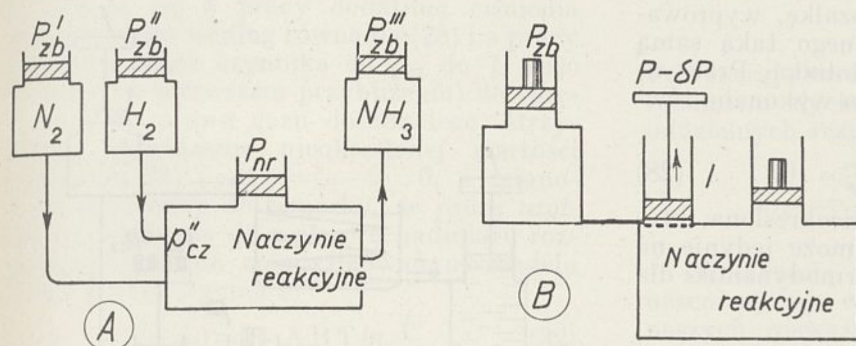
[15]) Co Planck wyjaśnia również na modelu (Thermodynamik r. 1921, str. 219).

[16]) Patrz: Prof. Świętosławski III, str. 321 i 325. W. Schüle. Technische Thermodynamik r. 1920, t. II, str. 170, rycina 74.

[17]) ₦ = „maximale Nutzarbeit". Physikalische Chemie, r. 1934, str. XVIII i 239.

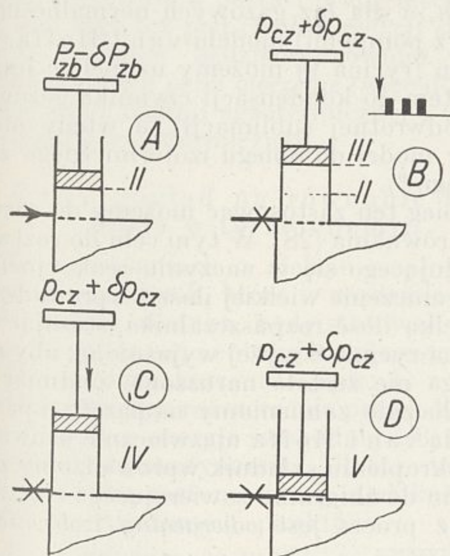
[18]) Wypadek taki spotykamy w pracy inż. L. Kowalczyka, (Przemysł Chem. 18, 78 (1934), rycina 13).

tów ze zbiornika do naczynia reakcyjnego. Stanowi ona dalsze rozwinięcie metody na rycinie 4A pokazanej, które ma na celu wykonywanie przez reagenty *pracy użytkowej poza naczyniem reakcyjnem*. W tym celu tłok próżnej pompy (rycina 6B) obciążamy ciśnieniem $P_{zb} - \delta P_{zb}$ t. j. ciśnieniem mniej-



Rycina 6.

szem od ciśnienia w zbiorniku o dowolnie małą wartość δP_{zb}; wskutek tego pod tłok możemy doprowadzić pewną pożądaną ilość gazu, np. 1 *mol* (rycina 7 A pozycja II). Doprowadzanie takie będzie wymagało wykonania *dowolnie małej* pracy technicznej, której uwzględniać nie będziemy. Następnie oddzielamy gaz znajdujący się pod tłokiem od zbiornika i rozprężamy go do ciśnienia $p_{cz} + \delta p_{cz}$ (rycina 7B pozycja III). Rozprężanie



Rycina 7.

takie da nam pracę użytkową, która różnić się będzie o wartość dowolnie małą od pracy, jaką moglibyśmy uzyskać, rozprężając gaz od ciśnienia P_{zb} do ciśnienia cząstkowego tego gazu w naczyniu reakcyjnem p_{cz}; różnicy tej również nie będziemy uwzględniali. Wreszcie gaz rozprężony o ciśnieniu $(p_{cz} + \delta p_{cz})$ (t. j. wskutek ciśnienia osmotycznego δp_{cz}) wprowadzamy przez błonę do naczynia reakcyjnego (rycina 7C pozycja IV i 7D pozycja V); będzie to *wirtualna praca osmotyczna* wprowadzania gazu do naczynia reakcyjnego. Wyprowadzając gaz z tego naczynia musimy sprężyć go od ciśnienia $p_{cz} - \delta p_{cz}$ do ciśnienia $P_{zb} + \delta P_{zb}$. W ten sposób dla dowolnej odwracalnej reakcji chemicznej wykonywanej izotermicznie na modelu van't Hoffa możemy obliczyć pracę maksymalną $\not{N}$, o ile znamy ciśnienie cząstkowe substratów i produktów reakcji w naczyniu reakcyjnem w stanie równowagi. Termochemja pracę taką zwykle określa według praw gazów doskonałych jako:

$$\frac{\not{N}}{RT} = \sum^{sub} ln\frac{P_{zb}}{p_{cz}} + \sum^{prod} ln\frac{p_{cz}}{P_{zb}} =$$

$$= \sum^{sub} ln\frac{P_{zb}}{p_{cz}} - \sum^{prod} ln\frac{P_{zb}}{p_{cz}} = \sum_{prod}^{sub} ln\frac{P_{zb}}{p_{cz}} \quad (24)$$

Z równania Clapeyrona wynika (równanie 6), że wzór (24) będzie jednakowy, niezależnie od tego, czy pracę użytkową traktujemy (jak to czynię w pracy niniejszej) jako pracę techniczną wziętą ze znakiem minus, czy też jako pracę zewnętrzną (jak to czyniono dotychczas).

Dla gazów rzeczywistych

$$pv = \frac{RT}{N} + N \quad . \quad . \quad . \quad (25)$$

gdzie N jest to skomplikowana funkcja ciśnienia i temperatury, więc dla gazów i cieczy podlegających równaniu van der Waalsa

$$-L \neq W \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

Jeżeli w naczyniu reakcyjnem modelu van't Hoffa reakcja zachodzi w środowisku ciekłem, to do wprowadzania i do wyprowadzania reagentów nie nadają się pompy na rycinie 6 i 7 wyżej podane (t. j. rozprężarki i sprężarki). Do celu tego stosowana być powinna modyfikacja modelu na rycinie 4B podanego. Naczynie reakcyjne o wymiarach nieskończenie wielkich powinno być połączone ze zbiornikiem do ciekłego reagentu zapomocą krótkiego cylindra, w którym porusza się tłok z odpowiednią błoną półprzenikliwą (rycina 8). Ciśnienie osmotyczne π_{cz} wywierane przez różnicę stężeń na błonę równoważy

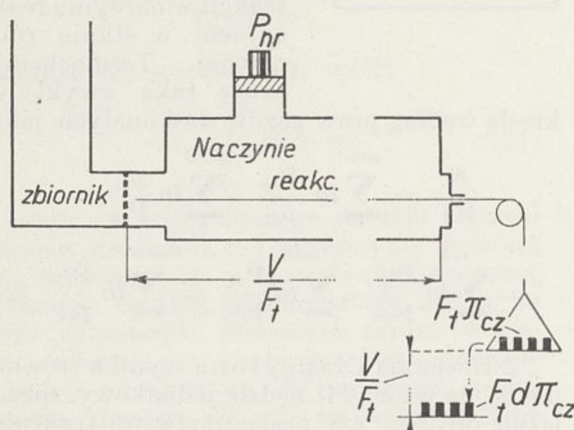
zespół ciężarków $F_t \cdot \pi_{cz}$. Skok tłoka (teoretycznie)

$$V : F_t = \infty \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (27)$$

Wystarczy zdjąć z szalki bardzo mały ciężarek $F_t \, d\pi_{cz}$, aby wprowadzić pożądaną (*stosunkowo* bardzo małą) objętość jednego z reagentów v (lecz $v \neq 0$); lub odwrotnie — nakładając taki ciężarek na szalkę, wyprowadzamy z naczynia reakcyjnego taką samą objętość odpowiedniego składnika. Praca *użytkowa* podczas procesu tego wykonana równać się będzie

$$(-L) = -V \, d\pi_{cz} = \infty \, . \, 0 \quad . \quad . \quad (28)$$

Będzie to zatem wielkość nieokreślona, której wartość określona być może jedynie na podstawie drugiej zasady termodynamiki dla obiegu zamkniętego.



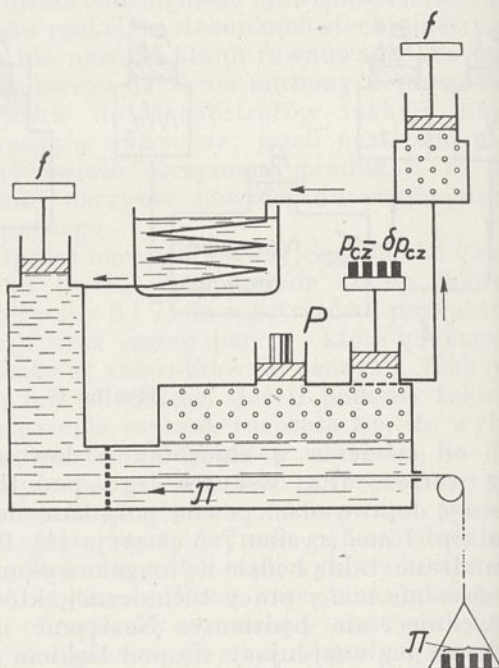
Rycina 8.

Model van't Hoffa możemy stosować i wtedy, gdy substraty lub produkty reakcji znajdują się w stanie ciekłym lub stałym, a reakcja przebiega w fazie gazowej. W wypadku tym przed zwykłemi zbiornikami do reagentów gazowych (ryciny 6) należy ustawić dodatkowe zbiorniki do fazy ciekłej lub stałej, a pomiędzy zbiornikami do dwóch faz a) rozprężarki lub sprężarki, aby reagent znajdujący się pod *dowolnem* ciśnieniem P_{zb} rozprężyć izotermicznie do prężności pary nasyconej f lub odwrotnie sprężyć od f do P_{zb}, b) aparaty do odparowania lub sublimacji i aparaty do kondensacji. W wypadkach tych praca użytkowa parowania, sublimacji i kondensacji $= 0$ (gdyż odbywa się pod stałem ciśnieniem f), natomiast pracę rozprężania lub sprężania ciała skondensowanego powinniśmy również należycie uwzględnić, gdyż (przyjmując $v_{skond} = const$)

$$(-L_{skond}) = A \, v_{skond} \, (P_{zb} - f) \quad . \quad (29)$$

W równaniu tem w pobliżu 0°K prężność f posiada wartość nieznaczną, lecz P_{zb} może posiadać wartość dowolną od f do ∞.

Wreszcie ideę van't Hoffa możemy stosować i do takich przemian fizyczno-chemicznych, dla których w naczyniu reakcyjnem mamy dwie fazy — ciecz i parę. W wypadkach takich proponuję model kombinowany, w którym do faz ciekłych będziemy mieli jedno lub kilka urządzeń na rycinie 8 pokazanych, a dla faz gazowych normalne instalacje (z pompami) modelu van't Hoffa. Model ten (rycina 9) możemy uzupełnić jeszcze aparatem do kondensacji czynnika gazowego (lub odwrotnej sublimacji), a wtedy otrzymamy model do obiegu izotermicznego zamkniętego[19]).



Rycina 9.

Obieg ten zastosować możemy do rozwiązania równania (28). W tym celu do roztworu (znajdującego się w naczyniu reakcyjnem w nieograniczenie wielkiej ilości) wprowadzamy niewielką ilość rozpuszczalnika, stosując metodę na rycinie 8 wyżej wyjaśnioną; aby równowaga nie została naruszona, nadmiar ten niezwłocznie zamieniamy na parę[20]) i parę tę metodą van't Hoffa niezwłocznie usuwamy, a po skropleniu składnik wprowadzamy z powrotem do zbiornika zawierającego ciecz. Ponieważ proces jest *odwracalny izotermiczny*,

[19]) Będzie to więc modyfikacja (spowodowana przez nową definicję pracy użytkowej) modelu, który stosuje w swym podręczniku Eucken, o czem mówiłem już w rozdziale I (w odsyłaczu 3).

Model przezemnie proponowany i model stosowany przez Euckena znajdują się w logicznym związku z modelem stosowanym przez prof. Kamieńskiego w pracy drukowanej w Rocznikach chemji, 11. 1 (1931)

[20]) Gdybyśmy mieli mieszaninę kilku składników ciekłych, to sprawa usunięcia nadmiaru *jednego* składnika musiała by być tematem specjalnych rozważań.

więc algebraiczna suma ilości ciepła dodatniego i ujemnego doprowadzonego do czynników

$$\oint dQ = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (30)$$

a zatem i

$$\oint (-dL) = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (31)$$

t. j. praca *użytkowa* obiegu = 0. Lecz praca ta składa się z pracy dodatniej ciśnienia osmotycznego według równania (28) i z pracy sprężania tegoż czynnika od p_{cz} do f, więc stosując (w pierwszem przybliżeniu) do sprężania pary prawa gazu doskonałego, otrzymamy rozwiązanie nieokreślonej wartości (równanie 28) $(-L) = -\infty \,.\, 0$, a mianowicie dojdziemy do wniosku, że *praca użytkowa* „dolewania do roztworu nadmiaru rozpuszczalnika" na zmodyfikowanym modelu van't Hoffa (rycina 9)

$$(-L) = \sim ART\, ln \frac{f}{p_{cz}} \quad . \quad . \quad (32)$$

Model van't Hoffa stosować będę w rozdziale 4 jako podstawę do rozważań nad równaniem Kirchhoffa. Aby w rozważaniach tych uniknąć nieporozumień w sprawie znaków plus i minus, zwracam uwagę czytelników na następujące definicje:

a) Pod Q i L rozumiemy *energję pobraną przez czynnik*, a pod u oraz i ilości *energji* (wewnętrznej i całkowitej) *zawarte w czynniku;*

b) natomiast pod *pracą maksymalną* $\mathfrak{A}$ reakcji chemicznej rozumiemy *energję pobraną przez otoczenie* w postaci pracy mechanicznej. Dla tego też pod *ciepłem reakcji chemicznej* U rozumieć będziemy również *energję* cieplną *pobraną przez otoczenie* (więc dodatnią w wypadku reakcji egzotermicznej i ujemną dla reakcji endotermicznej).

4. Nowy pogląd na równanie Kirchhoffa w termochemji.

W rozważaniach o efekcie cieplnym reakcyj chemicznych, które w rozdziale niniejszym podane zostaną, będę stosował pojęcia o pracy użytkowej i entalpji oraz model van't Hoffa, a także korzystać będę: 1) z założenia stanowiącego rozszerzenie prawa Koppa, 2) z pojęcia o energji swobodnej i 3) z trzeciej zasady termodynamiki. Dlatego też przedewszystkiem zastanowię się nad każdym z trzech wymienionych punktów.

1) *Zakładam*, że w 0^0K a) objętość ciał skondensowanych nie zależy od ciśnienia i b) równa się sumie objętości oddzielnych atomów[21]). Z założenia tego wynika, że w 0^0K suma objętości substratów reakcji równa się sumie objętości produktów, jeżeli reakcja zachodzi w układzie skondensowanym:

$$\sum^{sub} v_0 = \sum^{prod} v_0 \,, \quad . \quad . \quad . \quad (33)$$

gdy

$$T = 0.$$

2) Potencjał Helmholtza zwany zwykle energją swobodną dla układów jednorodnych wyraża się równaniem

$$F = u - TS \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (34)$$

Pod energją swobodną reakcji chemicznej F_{rch} rozumiem algebraiczną sumę potencjałów F oddzielnych reagentów, a mianowicie:

$$F_{rch} = \sum^{sub} F - \sum^{prod} F = \sum_{prod}^{sub} F \quad . \quad (35)$$

3) Trzecią zasadę termodynamiki różni uczeni ujmują w różny sposób. Za podstawę naszych rozważań przyjmiemy następującą tezę: energja swobodna reakcji chemicznej, której substraty i produkty są ciałami skondensowanemi, w 0^0K równa się ciepłu reakcji[22])

$$(F_{rch})_{T=0} = U_0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (36)$$

Zastanawiając się bliżej nad pojęciem *entalpji* (równanie 5), widzimy, że funkcja ta jest sumą a) $Apv = W + L$ i b) energji wewnętrznej u. Iloczyn pv posiada wartość bezwzględną; natomiast energję wewnętrzną u i entalpję i termodynamika traktuje zwykle jako wartości *względne*. Chcąc określić bezwzględną wartość entalpji, obliczano ją czasami od 0^0K, zakładając, że w 0^0K energja wewnętrzna ciał skondensowanych $u_0 = 0$.

Łatwo jednak dowieść, że założenie takie byłoby sprzeczne z równaniem (36). Według równania (34) w 0^0K dla jednorodnego układu skondensowanego

$$F_0 = u_0 \,, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (37)$$

a zatem dla reakcji chemicznej

$$(F_{rch})_{sk\,T=0} = \sum_{prod}^{prod} u_0 = U_0 \quad . \quad . \quad (38)$$

A ponieważ wogóle $U_0 \gtreqless 0$, więc opierając się na równaniu (38), (t. j. na podstawie trzeciej zasady termodynamiki) dochodzimy do wniosku, że dla jednorodnych układów skondensowanych w 0^0K *energja wewnętrzna* $u_0 \neq 0$. A zatem $(u_0 + u)$ będzie to wartość *energji wewnętrznej bezwzględnej*, więc

$$I = (u_0 + u) + Apv \,, \quad . \quad . \quad . \quad (39)$$

będzie to *entalpja bezwzględna*.

Jeżeli założymy, że w pewnych *specjalnych warunkach* w 0^0K doprowadzamy do reakcji skondensowane substraty pod jednakowem ciśnieniem P i że pod temsamem ciśnieniem otrzymujemy produkty to

[21]) Założenie (b) Kopp stwierdził dla cieczy organicznych. (Prof. W. Świętosławski, t. I, str. 197).

[22]) Patrz: Chwolson. Kurs fizyki III. (ros.), str. 466.

$$\sum_{prod}^{sub} P v_0 = P \sum_{prod}^{sub} v_0 = 0,$$

a zatem

$$\sum_{prod}^{sub} u_0 + \sum_{prod}^{sub} APv_0 = \left(\sum_{prod}^{sub} I_0\right)_P = U_0, \quad (40)$$

t. j. w wymienionych warunkach *ciepło reakcji* U_0 równa się algebraicznej sumie *absolutnych entalpij reagentów*.

Jak widzieliśmy w rozdziale 3, o ile reakcję chemiczną wykonywamy na wyobrażalnym modelu van't Hoffa, to w samem *naczyniu reakcyjnem* reakcja przebiega bez ostatecznego wykonania zarówno pracy zewnętrznej jak i pracy użytkowej, t. j. *tłok*, którym regulujemy sumaryczne ciśnienie w naczyniu, w ostatecznym rezultacie nie wykonywa żadnej pracy ani zewnętrznej, ani użytkowej. Co się zaś tyczy zmiany objętości reagentów, przeprowadzonych przez naczynie reakcyjne $(\sum_{prod}^{sub} v)_{nr}$, to wpływ tej wartości na bilans energetyczny modelu *uwzględnia całkowicie funkcja* ₦. A zatem dla naczynia reakcyjnego zależność pomiędzy ciepłem reakcji U_V i ciepłem (dodatniem lub ujemnem) pobranem przez czynniki w tem naczyniu zawarte Q_{nr} wyrazi się bardzo prostem równaniem

$$Q_{nr} = -U_V \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (41)$$

Natomiast w *całokształcie modelu* i w warunkach realnych wykonywania reakcyj zarówno w laboratorjach, jak i w technice zjawiska są bardziej skomplikowane. Oto kilka charakterystycznych przykładów. 1) Reakcja przebiega w stałej objętości, czasami *pozornie* tak samo, jak w naczyniu reakcyjnem modelu van't Hoffa, w rzeczywistości jednak pod ciśnieniem zmiennem; wypadek taki mamy podczas spalania w bombie kalorymetrycznej. 2) Reakcja przebiegać może (przynajmniej w pierwszem przybliżeniu) pod stałem ciśnieniem, t. j. bez wykonania pracy użytkowej, jak to mamy w paleniskach, 3) a także wykonywana bywa pod ciśnieniem zmiennem i w zmiennej objętości, np. w silnikach wybuchowych. 4) Wreszcie całokształt zjawisk w modelu van't Hoffa składa się a) z wykonania pracy użytkowej — zapomocą pomp (rycina 6B) i b) z samej reakcji chemicznej, która daje efekt cieplny (równanie 41) U_V uniezależniony od wymienionej pracy.

Jeżeli teraz porównamy całokształt modelu van't Hoffa z warunkami realnemi, to dojdziemy do wniosku, że *model uogólnia warunki realne* z tem jedynem zastrzeżeniem, że całość energetyczną reakcji van't Hoff traktuje jako proces *izotermiczny*, więc w pewnym stopniu *znormalizowany*.

Rozpatrzmy teraz szczegółowo bilans energetyczny tego modelu:

Wprowadzamy: 1) sumę absolutnych entalpij substratów $\sum^{sub} I$, 2) ciepło niezbędne do utrzymania stałej temperatury podczas rozprężania (a więc zwykle będzie to ciepło doprowadzone podczas rozprężania do substratów) $\sum Q_{roz} > 0$ (patrz punkt 6),

3) pracę *techniczną* sprężania reagentów (zwykle produktów reakcji)

$$\sum L_{spr} = \sum \int_p^P v dp > 0,$$

gdzie $P > p$, zwykle $P = P_{zb}$ i $p = p_{cz}$ aczkolwiek możliwe są wypadki, gdy $P_{zb} < p_{cz}$, (jak to zaznaczyłem w rozdziale 3 odsyłacz 18).

Otrzymujemy: 4) sumę absolutnych entalpij produktów $\sum^{prod} I$,

5) ciepło usunięte podczas izotermicznego sprężania reagentów (zwykle produktów reakcji — patrz punkt 3) $\sum q_{spr} > 0$,

6) pracę *użytkową* rozprężania reagentów (zwykle substratów — patrz punkt 2)

$$\sum(-L_{roz}) = -\sum L_{roz} = -\sum \int_P^p v dp > 0,$$

gdzie $P > p$ (jak w punkcie 3),

7) ciepło wydzielone w naczyniu reakcyjnem $U_v \gtreqless 0$ [23]).

Zgrupujemy teraz po lewej stronie bilansu entalpje (pozycje 1 i 4) oraz ciepło dostarczone lub pobrane podczas izotermicznego rozprężania i sprężania (pozycje 2 i 5), a po prawej pracę (pozycję 3 i 6) oraz ciepło reakcji, wprowadzając następujące oznaczenia:

$$1) \text{ i } 4) \sum^{sub} I - \sum^{prod} I = \sum_{prod}^{sub} I. \quad . \quad . \quad . \quad (42)$$

$$2) \text{ i } 5) \sum Q_{roz} - \sum q_{spr} = Q_L \quad . \quad . \quad (43)$$

$$3) \text{ i } 6) \sum(-L_{roz}) - \sum L_{spr} =$$

$$= \sum^{roz} \int_P^p (-vdp) - \sum^{spr} \int_p^P vdp = \sum \int_P^p (-vdp) =$$

$$= \sum(-L) = ₦ \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (44)$$

gdzie (jak wyżej) $P > p$. A zatem

$$\sum_{prod}^{sub} I + Q_L = ₦ + U_v. \quad . \quad . \quad (44)$$

W równaniach tych Q_L i Q_{roz} są to ciepła pobrane przez czynniki, natomiast q_{spr}, ₦ i U_v będzie to energja mechaniczna i cieplna pobrana przez otoczenie.

[23]) Zwracam uwagę czytelników, że sześć pierwszych pozycyj bilansu posiada wartości dodatnie.

Na podstawie równania (5) (rozdział 2) widzimy, że gdy $P_{zb} = P > p = p_{cz}$, to

$$Q_{roz} = \left[\Delta\, i\right]_P^p + (-L_{roz}). \quad . \quad (45)$$

$$(-q_{spr}) = \left[\Delta\, i\right]_p^P - L_{spr} \quad . \quad . \quad (46)$$

$$Q_L = \sum^{sub} \left[\Delta\, i\right]_P^p + \sum^{prod} \left[\Delta\, i\right]_p^P + \text{Ɲ} \quad (47)$$

Jeżeli uwzględnimy (47) i oznaczymy

$$\sum^{sub} \left[\Delta\, i\right]_P^p + \sum \left[\Delta\, i\right]_p^P = \Delta\, i_L \, . \quad (48)$$

to równanie (44) otrzyma następującą postać

$$\sum_{prod}^{sub} I = U_v - \Delta\, i_L \cdot \quad . \quad . \quad . \quad (49)$$

Lecz można sobie *wyobrazić* i inną drogę reakcji, niż na modelu van't Hoffa. Wyobraźmy sobie taki (bliżej nie opracowany) aparat, w którym substraty wzięte z modelu van't Hoffa wykonają reakcję chemiczną w taki sposób, że otrzymane i rozdzielone produkty znajdować się będą pod tem samem ciśnieniem, co i produkty modelu van't Hoffa, lecz cały ten proces odbędzie się bez ostatecznego oddania nazewnątrz jakiejkolwiek pracy użytkowej (gdy np. praca ta niezwłocznie przetworzy się w ciepło). W wypadku tym efekt cieplny takiego procesu U równałby się algebraicznej sumie entalpij reagentów

$$\sum_{prod}^{sub} I = U \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (50)$$

a zatem i dla modelu van't Hoffa możemy twierdzić, że

$$\sum_{prod}^{sub} I = U_v - \Delta\, i_L = U_{zb} \quad . \quad . \quad (51)$$

gdzie $\Delta\, i_L$ określa nam równanie (49).

Do tego samego wniosku dojdziemy, jeżeli będziemy się opierali na równaniu (40), które wyraża bilans energetyczny skondensowanych substratów i produktów reakcji w 0^0K, jeżeli reagenty te w zbiornikach modelu von't Hoffa znajdują się pod jednakowem ciśnieniem P, a mianowicie $\sum_{prod}^{sub} I_0 = U_0$, gdzie $U_0 = \sum_{prod}^{sub} u_0$ (38), t. j. posiada stałą wartość niezależną od P.

Jeżeli bowiem do każdego z omawianych substratów reakcji doprowadzimy oddzielnie energję w postaci ciepła Q i pracy technicznej L, to energja ta zostanie zużyta na przyrost entalpij, wskutek czego zgodnie z prawem zachowania energji ciepło reakcji ulegnie zmianie i o ile reakcja przebiegać będzie izotermicznie w temperaturze T, to otrzymamy równanie identyczne z równaniem (44)

$$\sum^{sub} I_0 + Q + L = \sum^{sub} I_T = \sum^{prod} I_T + U_T \, . \quad (52)$$

Z równań (40 i 52) wynika, że jeżeli skondensowane substraty i produkty reakcji w 0^0K znajdują się w zbiornikach modelu pod różnemi ciśnieniami, to

$$U'_0 = \sum_{prod}^{sub} u_0 + A \sum_{prod}^{sub} P v_0 \, , \quad . \quad . \quad (53)$$

gdzie

$$\sum P v_0 \gtreqless 0.$$

Jeżeli reakcję chemiczną wykonamy dwa razy w dwóch różnych temperaturach T_1 i T_2, to

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \sum_{prod}^{sub} (I_2 - I_1) = \sum_{prod}^{sub} \Delta I \, . \quad (54)$$

Jeżeli podczas omawianego wzrostu temperatury każdy z reagentów pozostaje w tej samej fazie, w jakiej był poprzednio, to

$$\frac{dU}{dT} = \sum_{prod}^{sub} \frac{dI}{dT} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (55)$$

W wypadku tym, opierając się na definicji entalpji $dI = dQ + dL$ oraz na równaniach (7 — 8 — 9 z rozdziału 2), otrzymamy następujące wartości pochodnych cząstkowych $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)$ dla procesów izobarycznego, izochorycznego i adjabatycznego:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \sum_{prod}^{sub} c_p \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (56)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \sum_{prod}^{sub} c_v + Av \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \cdot \quad . \quad (57)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_S = A \sum_{prod}^{sub} v \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S \quad . \quad . \quad . \quad (58)$$

Jak widać z równania (19) dla gazów doskonałych, wszystkie te trzy pochodne posiadają jednakową wartość.

Jeżeli podczas izobarycznego wzrostu temperatury w pewnej temperaturze T jeden z reagentów paruje lub sublimuje, to U nie będzie funkcją ciągłą, lecz w temperaturze T wzrasta o ciepło parowania lub sublimacji r_T, a zatem

$$U_2 - U_1 = \Sigma \int_1^2 c_p \, dT + \Sigma\, r_T \, , \quad . \quad . \quad (59)$$

gdzie T leży w granicach temperatur T_1 i T_2.

Zwracam jednak uwagę, że jeżeli równania (54 i 56) stosować będziemy do modelu van't Hoffa, to *izobaryczne ogrzewanie* substratów i produktów reakcji rozumieć należy w taki sposób, że każdy z tych reagentów posiadać musi ciśnienie stałe P_{zb} *niezależne* od ciśnień w innych zbiornikach.

Termochemja rozpatruje również i takie wypadki, kiedy wzrost temperatur zachodzi na krzywej granicznej.

Powróćmy jeszcze do równania (44)

$$\sum_{prod}^{sub} I + Q_L = ₦ + U_v.$$

Z równania tego widzimy, że ilość ciepła, którą model powinien otrzymać od otoczenia

$$Q = Q_L - U_v \gtreqless 0$$ [24])

a zatem na podstawie równania (44)

$$Q = ₦ - \sum_{prod}^{sub} I = ₦ - U \quad . \quad . \quad (60)$$

Będzie to równanie, które wyraża nam *pierwszą zasadę termodynamiki w zastosowaniu do reakcyj chemicznych.* W równaniu tem pod U rozumieć możemy ciepło reakcji według równania (50), które nazwiemy ciepłem reakcji *dla zbiorników* (U_{zb}).

Jeżeli reagentami są gazy doskonałe, to podczas rozprężania i sprężania izotermicznego (zgodnie z równaniem 14)

$$I = const, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (61)$$

a zatem $\Delta i = 0$, $Q_L = ₦$ wreszcie $U_v = U$ niezależnie od ciśnienia panującego w zbiornikach, a wtedy pierwsza zasada termodynamiki przybiera postać

$$Q = ₦ - U_v \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (62)$$

Jeżeli reakcję wykonaną w laboratorjum lub w technice porównywamy z reakcją wykonaną na wyobrażalnym modelu van't Hoffa, to

$$U_{rz} = \sum_{prod}^{sub} I_{rz} \neq \sum_{prod}^{sub} I = U. \quad . \quad . \quad (63)$$

a zatem

$$U_{rz} = U + \sum_{prod}^{sub} (I_{rz} - I) =$$

$$= U + \sum^{sub} (i_{rz} - i) - \sum^{prod} (i_{rz} - i) \quad . \quad (64)$$

gdzie ($i_{rz} - i$) będzie to różnica entalpij odpowiednich reagentów. W równaniu tem dla każdej poszczególnej różnicy entalpij (i_{rz}—i) możemy dobrać *dowolny stan początkowy*, od którego liczyć będziemy wartości i.

[24]) Rozumieć to należy w taki sposób, że gdy $U_v > Q_L > 0$, to ciepło Q_L czerpiemy nie z otoczenia, lecz z naczynia reakcyjnego, a wtedy $Q < 0$.

Wreszcie na podstawie równania (54) możemy obliczyć ciepło reakcji U_2 w temperaturze T_2 i pod ciśnieniem p_2 jeżeli znane jest (oznaczone eksperymentalnie) ciepło U_1 w temperaturze T_1 i pod ciśnieniem p_1. Aby zadanie to rozwiązać, należy przedewszystkiem określić $(U_2)_{p_1}$ na podstawie równania (56), a dopiero potem $(U_2)_{p_2}$. Do pierwszego obliczenia niezbędne są wartości c_p, do drugiego $\left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T$. I jedne i drugie obliczyć możemy na podstawie równań charakterystycznych reagentów[25]).

Widzimy więc, że zastosowanie pojęcia o entalpji względnej i bezwzględnej i, I do termodynamiki reakcyj chemicznych znakomicie ułatwia układanie bilansów energetycznych w termochemji zarówno teoretycznej, jak i stosowanej.

Streszczenie.

1) W pracy niniejszej różnorodne zjawiska termodynamiczne autor wyjaśnia na wyobrażalnych modelach podanych w podręcznikach termodynamiki (prof. Schülego) i chemji fizycznej (prof. Euckena i prof. Świętosławskiego), które w szczegółach przez autora zostały zmodyfikowane i specjalną uwagę poświęca modelowi van't Hoffa.

2) W wykładach matematycznych autor traktuje: a) jako energję pobraną przez czynnik od otoczenia: Q — ciepło, L pracę techniczną oraz i entalpję względną, b) jako energję pobraną przez otoczenie od czynnika (—L) pracę użytkową, ₦ pracę maksymalną reakcyj chemicznych, U ciepło reakcyj chemicznych.

3) Na modelach (rycina 1) autor udowodnił, że a) praca użytkowa (— L) według równania (2) nie może być identyczna z pracą zewnętrzną W (aczkolwiek dla procesów izotermicznych gazów doskonałych $dW = -dL$), b) entalpja i posiada realne fizyczne znaczenie.

4) Autor wyjaśnia termodynamiczny charakter ciśnienia osmotycznego a) opierając się na doświadczeniu prof. Maxa Plancka („Thermodynamik", 1921, str. 218) nad dyfuzją wodoru przez rozżarzoną platynę, b) stosując wyobrażalne modele (ryciny 3 i 4), w których (zgodnie z zasadami termodynamiki teoretycznej) zjawiska ciśnienia osmotycznego przedstawiono jako uniezależnione od siły ciężkości.

5) Korzystając z pojęcia o ciśnieniu osmotycznem, autor rozpatruje model przebiegu odwracalnych reakcyj chemicznych w fazie gazowej van't Hoffa (ryciny 6, 7),

[25]) Jak to uczynił inż. Leon Kowalczyk w pracy: „Ciepło reakcji syntezy amonjaku jako funkcja ciśnienia i temperatury". (Przemysł Chem. **17**. 199, (1933) rozdział 5, tablice 13 i 16.

traktując doprowadzanie reagentów do sprężarek silników i naczynia reakcyjnego, oraz wyprowadzanie czynników z tych aparatów jako prace wirtualne.

6) Do badania zjawisk fizyczno-chemicznych w środowiskach ciekłych i w układach składających się z cieczy i pary jako dalsze zastosowanie idei van't Hoffa autor proponuje model stosowany przez Euckena („Grundriss der physikalischen Chemie 1934, str. 269) do udowodnienia prawa Raoulta lecz odpowiednio zmodyfikowany (ryciny 8, 9).

7) Autor przyjmuje, że w 0°K energja wewnętrzna ciał skondensowanych u_0 nie równa się zeru, lecz zgodnie z trzecią zasadą termodynamiki (energja swobodna $F_{rch} = U_0$) $U_0 = \sum_{prod}^{sub} u_0$ (38), co doprowadza do pojęcia o absolutnych wartościach energji wewnętrznej $(u + u_0)$ i entalpji I.

8) Na zasadzie pojęcia o absolutnej entalpji I autor podaje nową postać równania Kirchhoffa $U = \sum_{prod}^{sub} I$ (50), a także wyprowadza pochodne cząstkowe $\partial U : \partial T$ dla poszczególnych wypadków (56 — 58).

9) Wreszcie opierając się na równaniu Kirchhoffa autor a) omawia ogólną metodę termodynamiczną obliczania ciepła reakcyj chemicznych w zależności od temperatury i ciśnienia na podstawie jednej danej eksperymentalnej,

b) podaje metodę porównywania z wyobrażalnym modelem van't Hoffa realnego przebiegu reakcyj fizycznochemicznych i chemicznych w laboratorjach lub w technice. Punkty *a* i *b* stanowią główny *technologiczny cel* pracy niniejszej.

ZUSAMMENFASSUNG.

Der osmotische Druck und die Wärmetönung chemischer Reaktionen im Lichte der technischen Thermodynamik.

1. Der Verfasser erläutert in der vorliegenden Arbeit einige thermodynamische Zustandsänderungen auf dem Wege des Gedankenexperimentes, indem er die bekannten Modelle benützt, wie solche in Lehrbüchern der Thermodynamik (Schüle) und der Physikalischen-Chemie: (Eucken; Świętosławski angegeben sind.

Der Verfasser bringt in obigen Modellen einige Abänderungen an. Besondere Aufmerksamkeit wird dem van't Hoff'schen Modell gewidmet.

2. In seinen mathematischen Ausführungen bezeichnet der Verfasser:

a) bezüglich der vom Medium aus der Umgebung geschöpften Energie: mit Q — die Wärme mit L — die technische Arbeit, sowie mit i — die relative Enthalpie;

b) bezüglich der von Medium an die Umgebung abgegebenen Energie: mit (— L) — die Nutzarbeit mit ℵ die maximale Arbeit, mit U die Wärme der chemischen Reaktion.

3. An den Modellen (Fig. 1) beweist der Verfasser was folgt:

a) Nutzarbeit (— L) ist laut der Gleichung (2) nicht identisch mit der äusseren Arbeit W, obwohl für isothermische Prozesse idealer Gase die Gleichung $dW = -dL$ gilt.

b) die Enthalpie *i* besitzt reale physikalische Bedeutung.

4. Der Verfasser gibt eine thermodynamische Erklärung des osmotischen Druckes:

a) in dem er sich auf den Versuch von Max Planck über Diffusion von Wasserstoff durch glühendes Platin stützt (Thermodynamik 1921, s. 218);

b) auf dem Wege des Gedankenexperiments mit Hilfe der Modelle (Fig. 3 — 4), wobei im Einklang mit den Grundsätzen der theoretischen Thermodynamik die Erscheinungen des osmotischen Druckes als von der Gravitation unabhängig dargestellt werden.

5. Diese Auffassung des osmotischen Druckes zu Grunde legend, diskutiert der Verfasser, die Anwendung des van't Hoff'schen Modells zur Darstellung des Verlaufes umkehrbarer chemischer Reaktionen in der gasförmigen Phase (Fig. 6 — 7). Hierbei werden: die Zuführung der Reagenten zu den Kompressoren, Motoren und dem Reaktionsgefäss sowie die Abführung der Reaktionsprodukte aus diesen Vorrichtungen jedesmal als virtuelle Arbeit aufgefasst.

6. Um die van't Hoff'sche Idee auf die Diskussion von physikalisch-chemischen Vorgängen in flüssigen Medien sowie in aus Flüssigkeiten und Dämpfen bestehenden Systemen anwenden zu können, schlägt Verfasser das entsprechend modifizierte Modell von Eucken vor, welches dieser zum Zwecke der Deduktion des Raoault'schen Gesetzes verwendet (Grundriss der physikalischen Chemie 1934. s. 269) (Fig. 8, 9).

7. Der Verfasser macht die Annahme, dass bei 0° K die innere Energie der kondensierten Substanzen u_0 nicht gleich 0 ist, sondern dass gemäss dem dritten Grundsatz der Thermodynamik (Freie Energie $F_{chR} = U_0$)

$$U_0 = \sum_{Prod}^{Sub} u_0 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (38)$$

Dies führt zu dem Begriff des absoluten Wertes der inneren Energie $(u + u_0)$ und der Entalpie I.

8. Unter Benutzung des Begriffes der absoluten Enthalpie I, gibt Verfasser eine neue Form der Kirchhoff'schen Gleichung an:

$$U = \sum_{Prod}^{Sub} I \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (50)$$

Auch werden die partiellen Ableitungen $\partial U : \partial T$ für einzelne Fälle angegeben.

9. Gestützt, schliesslich, auf die Kirchhoff'sche Gleichung:

a) bespricht der Verfasser eine allgemeine thermodynamische Methode zur Berechnung der chemischen Reaktionswärme in Abhängigkeit von Temperatur und Druck auf Grund von nur einer experimentellen Angabe;

b) desgleichen gibt der Verfasser ein Verfahren an, welches es erlaubt den realen Verlauf physiko-chemischer und chemischer Reaktionen im Laboratorium und Industrie mit dem Gedankenmodell von van't Hoff zu vergleichen.

Die beiden letzten Erfolge bilden das hauptsächliche **technologische Ziel** der vorliegenden Arbeit.

Własności wybuchowe azotanów skrobi

Les propriétés explosives des nitrates d'amidon

JULJUSZ HACKEL i TADEUSZ URBAŃSKI

Zakład Technologji Materjałów Wybuchowych Politechniki Warszawskiej

Nadeszło 1 czerwca 1934

Cechą charakterystyczną azotanów organicznych są mniej lub więcej zaznaczone własności wybuchowe ujawniające się w zdolności do wybuchowego rozkładu pod wpływem bodźców zewnętrznych. Własności te zależą od stopnia zestryfikowania — a zatem od ilości grup azotanowych wprowadzonych do cząsteczki związku estryfikowanego. Przy estryfikacji skrobi kwasem azotowym otrzymujemy mieszaninę azotanów składającą się z rozmaicie zestryfikowanych cząsteczek skrobi i wykazującą pewną średnią liczbę azotową, którą wyrażamy procentową zawartością azotu. Badania autorów nad produktami nitracji skrobi[1]) rzuciły pewne światło na własności azotanów skrobi i w szczególności wyjaśniły zależność liczby azotowej od sposobu estryfikacji. Celem pracy niniejszej było dalsze poznanie własności azotanów skrobi, a w szczególności zbadanie zależności własności wybuchowych od stopnia zestryfikowania, czyli od liczby azotowej.

Do badań użyto szeregu próbek azotanów skrobi, różniących się wzajemnie liczbą azotową. Próbki te otrzymano przez estryfikację skrobi ziemniaczanej ,,Superior", przyczem próbki Nr. 1 do Nr. 8 otrzymano przez działanie na skrobię mieszankami nitracyjnemi o rozmaitej zawartości wody, próbki zaś Nr. 9 — Nr. 12 działaniem kwasu azotowego o różnem stężeniu. Estryfikację przeprowadzono sposobem poprzednio opisanym, stosując 30-krotną w stosunku do skrobi ilość kwasu nitracyjnego, temperaturę 15^0 i czas nitracji 2 godziny. Wszystkie próbki poddano następnie dokładnemu przemyciu wodą, w celu usunięcia kwasów ponitracyjnych oraz krótkiej stabilizacji, polegającej na dwukrotnem gotowaniu w wodzie. Przed badaniami właściwemi poddano próbki suszeniu przez 24 godzin w temperaturze 40^0.

W ten sposób otrzymano dwanaście próbek azotanów skrobi o różnej zawartości azotu, jak to wskazuje tablica I.

Badania własności wybuchowych obejmowały:

1) określenie prędkości detonacji,
2) oznaczenie wydęcia w normalnym bloku ołowianym,
3) oznaczenie kruszności,
4) oznaczenie wrażliwości na uderzenie.

[1]) J. Hackel i T. Urbański. Roczniki Chem. **12**. 75 (1932); **13**. 221 (1933). Z. ges. Schiess u. Sprengstoffwesen **28**, 305, 335, 373 (1933); **29**, 14 (1934).

Oznaczenie prędkości detonacji.

Prędkość detonacji określano metodą Dautriche'a. Jako lontu wzorcowego użyto lontu z kwasem pikrynowym w otoczce cynowej. Prędkość detonacji lontu wzorcowego wynosiła 6695 *m/sek*.

Materjał badany umieszczano w rurkach żelaznych średnicy 34 *mm* i grubości ścian 2,3 *mm*. W celu otrzymania wyników porównawczych wszystkie oznaczenia przeprowadzono przy jednakowej gęstości ładowania, a mianowicie $\Delta = 0,88 \pm 0,04$.

TABLICA I.

Nr. próbki	% N
1	13,43
2	13,09
3	12,81
4	12,41
5	12,12
6	11,62
7	11,02
8	10,51
9	9,44
10	8,89
11	7,66
12	6,49

Dla próbek Nr. 1 — Nr. 8 gęstość tę osiągano przez luźne napełnienie rurek badanym materjałem. Próbki Nr. 9 — Nr. 12, jako otrzymane przez estryfikację skrobi kwasem azotowym, a przedstawiające się jako puszysty materjał bezpostaciowy, przy luźnem nasypywaniu w rurki dawały gęstość ładowania znacznie mniejszą od żądanej. Dla próbek tych stosowano specjalny sposób napełniania, polegający na zaprasowaniu w prasie hydraulicznej materjału w pastylki odpowiedniej gęstości i następnem ładowaniu ich w rury strzelnicze.

Jako inicjatora użyto spłonki górniczej Nr. 8 — jedynie w przypadku próbek Nr. 9 — Nr. 12 przeprowadzono drugą serję prób z zastosowaniem dodatkowego inicjatora pod postacią 10 *g* prasowanego kwasu pikrynowego.

Tablica II podaje średnie wartości prędkości detonacji otrzymane z 4 doświadczeń dla każdego rodzaju nitroskrobi. Z zestawienia wyników widać, że prędkości detonacji maleją zgodnie ze zmniejszaniem się zawartości azotu w nitroskrobi; próbki Nr. 9 i Nr. 12 nie detonują od spłonki Nr. 8 —

rurka żelazna pozostaje nieuszkodzona, a materjał spala się pozostawiając na ścianach ciemną, smolistą pozostałość. Od detonatora wzmocnionego następuje wprawdzie rozkład wybuchowy, jednak słaby i niecałkowity, gdyż część materjału znajdywano po strzale wokół rurki. Świadczy to o bardzo słabych własnościach wybuchowych próbek Nr. 11 i Nr. 12.

TABLICA II.

Prędkość detonacji w *m/sek.*

Nr. próbki	Detonator: spłonka Nr. 8	Detonator: spłonka Nr. 8 i 10 g kwasu pikrynowego
1	6190	—
2	5740	—
3	5300	—
4	4950	—
5	4480	—
6	3880	—
7	3020	—
8	2880	—
9	1500	3200
10	1000	3000
11	szybkie spalenie	Detonacja
12	się materjału	niekompletna

Wydęcie w normalnym bloku ołowianym.

Tę serję prób przeprowadzono ściśle według warunków określonych dla tej próby na V Międzynarodowym Kongresie Chemji Stosowanej w Berlinie.

Z każdej próbki azotanów oddano po 6 strzałów. Tablica III przedstawia średnie wartości wydęcia wyrażone w cm^3.

TABLICA III.

Nr. próbki	Wydęcie w cm^3
1	430
2	395
3	375
4	360
5	320
6	300
7	260
8	230
9	160
10	125
11	35
12	10

Zauważyć się daje bardzo małe wydęcie otrzymane przy odstrzale próbek Nr. 11 i Nr. 12. Powstały przy wybuchu dym bogaty w tlenki azotu jako też zwęglona pozostałość w bloku wskazują, że nie nastąpiła tu reakcja wybuchowa, lecz jedynie rozkład azotanów. Fakt ten potwierdza poprzednio poczynione spostrzeżenia o słabych własnościach wybuchowych nitroskrobi o małej zawartości azotu.

Chcąc jednak określić wydęcie utworzone przez próbki Nr. 11 i Nr. 12, ostrzelano je po zmieszaniu z równą ilością trójnitrotoluenu. Trotyl stanowił tu rodzaj wtórnego inicjatora tem skuteczniejszego, że był zmieszany z nitroskrobią w jednolitą masę.

5 *g* próbki Nr. 11 + 5 *g* trotylu dało wydęcie 225 cm^3,

5 *g* próbki Nr. 12 + 5 *g* trotylu dało wydęcie 170 cm^3.

Oddzielnie oznaczone wydęcie spowodowane przez 5 *g* trotylu wynosiło 190 cm^3. Przez odjęcie tej wartości od wartości uzyskanych z mieszaniną trotylu i próbki Nr. 11 otrzymuje się 35 cm^3 wydęcia spowodowanego przez odstrzał 5 *g* próbki Nr. 11. Próbka Nr. 12 daje przy analogicznem obliczeniu wartości ujemne, co wskazuje, że materjał ten nie posiada własności wybuchowych; zmieszany zaś z trotylem zmniejsza nawet własności wybuchowe (działając podobnie do domieszki wszelkiej substancji niewybuchowej).

Kruszność.

Przy oznaczeniach kruszności azotanów skrobi posługiwano się krusznościomierzem z zastosowaniem pewnych modyfikacyj wprowadzonych przez jednego z autorów[2]) pracy niniejszej. Materjał badany w ilości 10 *g* umieszczano w tekturowych tulejkach, zwracając uwagę na zachowanie jednakowej gęstości ładowania i na jednakowe umieszczenie spłonki detonującej. Próbki Nr. 1 — Nr. 8 były luźno nasypane do tulejek, próbki zaś Nr. 9 — Nr. 12 musiano lekko zaprasować celem osiągnięcia odpowiedniej gęstości ładowania. Gęstość ładowania we wszystkich pomiarach wynosiła 0,90. Jako inicjator służyła spłonka górnicza Nr. 8 w połączeniu z zapalnikiem elektrycznym.

Do prób użyto zgniotków miedzianych o średnicy 7 *mm* i wysokości 10,5 *mm*. Celem osiągnięcia wyników porównawczych przeprowadzono w analogicznych warunkach pomiar kruszności kwasu pikrynowego. Tablica IV podaje wyniki średnie z 10 pomiarów; w podanych na tablicy zgniotkach uwzględniano poprawkę na zgniot wywołany przez samą spłonkę detonującą, wynoszący 0,08 *mm*.

Zgodnie z przewidywaniami najsilniejszy zgniot wykazuje nitroskrobia Nr. 1 o najwyższej zawartości azotu. Następnie zgnioty maleją w miarę zmniejszania się liczby azotowej, przyczem próbka Nr. 10 daje zgniot bardzo mały a próbki Nr. 11 i Nr. 12 dają zgniot mniejszy niż zgniot wywołany przez detonację samej spłonki detonującej. Próbki Nr. 10 — 12 nie detonowały całkowicie — po strzale znaleziono resztki materjału rozsy-

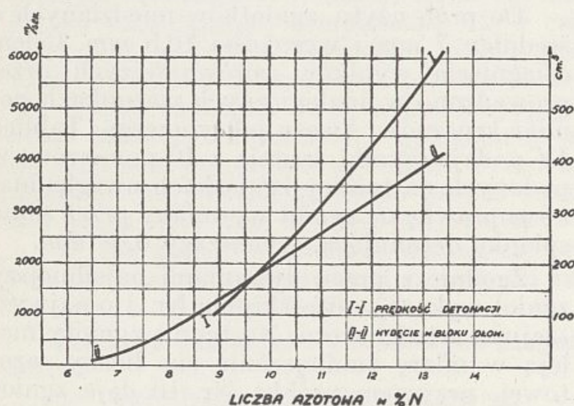
[2]) T. Urbański. Wiad. Techn. Artyleryjskie. Nr. 18 3, (1932).

pane wokół aparatu. Materjał ten znajdujący się w lekkiej tulejce tekturowej, będąc sprasowany do $\Delta = 0{,}90$ staje się mało wrażliwy na działanie inicjatora, nie przyjmuje bodźca wybuchowego, a przeciwnie częściowo amortyzuje działanie spłonki. Przy oznaczeniu prędkości detonacji (w rurze żelaznej) lub w przypadku pomiarów wydęcia w bloku ołowianym (gdzie materjał był luźno nasypany) otrzymano dla próbki Nr. 10, a nawet Nr. 11 wartości dające się zmierzyć, świadczące o pewnych — aczkolwiek słabych — własnościach wybuchowych. Przy pomiarach kruszności, gdzie obu czynnikom — sprasowaniu i rodzajowi otoczki — nadano postać najmniej sprzyjającą powstawaniu fali detonacji, próbki o bardzo małej zawartości azotu (Nr. 10 — Nr. 12) nie wykazały własności wybuchowych.

TABLICA IV.

Nr. próbki	Zgniot w *mm*
1	2,05
2	2,03
3	1,86
4	1,53
5	1,14
6	0,86
7	—
8	0,48
9	0,24
10	nie detonują
11	nie detonują
12	nie detonują
kw. pikrynowy	2,70

Celem zobrazowania zależności własności wybuchowych azotanów skrobi od stopnia zestryfikowania skrobi (od liczby azotowej) uzyskane wyniki przedstawiono wykresami na rycinach 1 i 2.



Rycina 1.

W r a ż l i w o ś ć   n a   u d e r z e n i e.

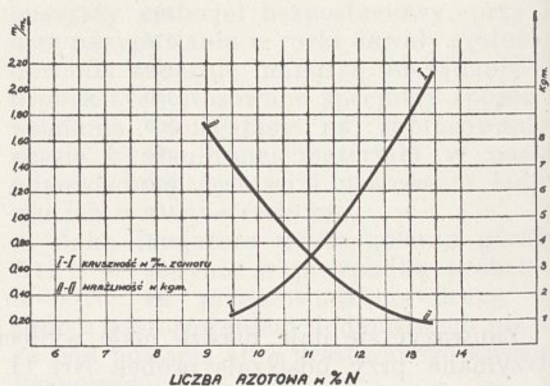
Badania dotyczące określenia wrażliwości na uderzenie przeprowadzono na kafarku, przy zastosowaniu ciężarów 2, 5 i 10-kilogramowych. Jako granicę wrażliwości przyjęto wysokość w *mm*, przy której odpowiedni ciężar powodował jeden wybuch na 12 pomiarów. Wyniki pomiarów przedstawia tablica V.

TABLICA V.

Nr. próbki	2 *kg*	5 *kg*	10 *kg*	praca średnia w *kgm*
1	300 *mm*	210 *mm*	—	0,825
2	410 „	230 „	—	0,985
3	—	—	—	—
4	590 „	360 „	—	1,490
5	600 „	380 „	—	1,550
6	850 „	700 „	290 *mm*	2,700
7	> 1000 „	> 1000 „	340 „	3,400
8	> 1000 „	> 1000 „	550 „	5,500
9	> 1000 „	> 1000 „	700 „	7,000
10	> 1000 „	> 1000 „	850 „	8,500
11	> 1000 „	> 1000 „	> 1000 „	—
12	> 1000 „	> 1000 „	> 1000 „	—

W kolumnie 2, 3 i 4 uwidocznione są wysokości, przy których dany ciężar wywołał przynajmniej jeden wybuch na 12 pomiarów.

W kolumnie 5 uwidocznione są średnie wartości pracy wyrażone w *kgm*, a obliczone na podstawie danych kolumny 2, 3 i 4. Ostatnio w literaturze fachowej przyjął się sposób oznaczania wrażliwości na uderzenie liczbą wyrażającą pracę spadającego ciężaru na cm^2 powierzchni tłoczka. W naszych pomiarach, gdzie do prób używano stale jednakowych tłoczków o średnicy 8 *mm*, pominięto przeliczania pracy na cm^2, a ograniczono się do podanie jej jedynie w *kgm*. Jakkolwiek wartości pracy przy użyciu różnych ciężarów niezupełnie zgadzają się z sobą, to jednak posługiwanie się wartościami średniemi pozwala przy ocenie materjałów podobnych na wysnucie pewnych wniosków w granicach szerszych, niżby to mogło mieć miejsce przy



Rycina 2.

operowaniu wartościami uzyskanemi z pomiarów jednym tylko ciężarem.

Jak widać z tablicy V i wykresu na rycinie 2 wrażliwość azotanów skrobi stoi w ścisłym związku z zawartością azotu w badanych

próbkach. Nitroskrobie o wysokiej zawartości azotu wykazują, jak było do przewidzenia, stosunkowo wielką wrażliwość na bodźce mechaniczne, podczas gdy próbki o małej zawartości azotu (Nr. 11 i 12) ocenić można jako praktycznie niewrażliwe.

Streszczenie.

Przeprowadzono badania własności wybuchowych azotanów skrobi o różnej zawartości azotu. Do badań użyto 12 próbek nitroskrobi otrzymanych przez estryfikację skrobi ziemniaczanej.

Badania własności wybuchowych sprowadzały się do określenia prędkości detonacji, wydęcia w bloku ołowianym, kruszności i wrażliwości na uderzenie.

Otrzymane wyniki pozwoliły na poczynienie następujących obserwacyj:

1) Własności wybuchowe azotanów skrobi zależą od stopnia zestryfikowania skrobi i to w tym znaczeniu, że własności wybuchowe wzrastają ze wzrostem zawartości azotu w nitroskrobi.

2) Własności wybuchowe azotanów skrobi o zawartości azotu mniejszej niż 9%, są tak słabo zaznaczone, że związki te nie mogą odegrać żadnej roli jako materjały wybuchowe.

3) Azotany skrobi o wysokiej zawartości azotu wykazują własności wybuchowe tego rzędu co trotyl, kwas pikrynowy i inne podobne materjały kruszące.

4) Wrażliwość azotanów skrobi na uderzenie wzrasta wraz ze wzrostem zawartości azotu.

RÉSUMÉ.

Les auteurs ont étudié les propriétés explosives des nitrates d'amidon à divers taux d'azote.

Ils ont essayé 12 échantillons de nitro-amidon obtenu au moyen de la nitrification de l'amidon de pomme de terre par une méthode qui a été établie par les auteurs[1]) dans leurs travaux antérieurs. La table I présente le pourcent d'azote des différents échantillons.

L'étude des propriétés explosives comprenait l'évaluation de la vitesse de détonation (Table II), de l'excavation dans un bloc de plomb (Table III), du pouvoir brisant (Table IV) et de la sensibilité au choc (Table V).

D'après les résultats obtenus, qui sont représentés dans deux diagrammes (fig. 1 et 2), on voit que les propriétés explosives des nitrates d'amidon augmentent avec l'augmentation de leur teneur en azote et que pour les nitro-amidons à taux d'azote élevé elles atteignent des valeurs qui correspondent aux explosifs puissants.

Laboratoire des Explosifs de l'École Polytechnique de Varsovie.

Teoretyczne podstawy procesu pocenia parafiny

La base théorique du procédé de la transpiration de la paraffine

Dr. Joachim HAUSMAN

Drohobycz

Nadeszło 7 października 1934

Fabrykacja parafiny z oleju parafinowego rozpada się na następujące procesy: 1) Wymrożenie parafiny przy niskiej temperaturze i oddzielenie jej przy pomocy pras filtracyjnych. 2) Odolejenie surowej parafiny w ciepłych krystalizatorach i ciepłych prasach filtracyjnych. 3) Oddzielenie resztek olejowych w komorach potnych i rozdział otrzymanych w ciepłych prasach łusek parafinowych na poszczególne frakcje parafinowe. 4) Rafinowanie i bielenie otrzymanej parafiny przy pomocy kwasu siarkowego i proszków odbarwiających.

Zabiegi wyliczone pod 1 i 2, stanowią właściwie procesy przygotowawcze do otrzymania gotowej, a pod 4, proces uszlachetniający gotową parafinę. Natomiast proces pocenia stanowi najważniejszy zabieg przy fabrykacji parafiny. Ten proces bowiem umożliwia dopiero wytworzenie produktu gotowego, odpowiadającego wymogom handlu.

W naszym przemyśle naftowym poddaje się procesowi pocenia łuski parafinowe, a więc produkt już częściowo odolejony, co ma miejsce w t. zw. komorach potnych. Są to prostokątne, murowane komory w których umieszczony jest, jedna nad drugą, szereg żelaznych, prostokątnych wanien o dnach konicznie zwężonych i zaopatrzonych w odpływy, połączone ze sobą w jeden wspólny odpływ.

Masa parafinowa spoczywa na żelaznem sicie, umieszczonem w każdej wannie w miejscu łączenia się ścian wanny z dnem konicznem. Pozatem posiadają wanny te specjalny system przelewowy dla stopionej łuski i wody, który umożliwia napełnienie wanny wodą i utrzymanie jej zwierciadła w każdej wannie na wysokości umieszczonej w niej żelaznej siatki.

---

[1]) J. Hackel et T. Urbański. Roczniki Chem. **12**, 276 (1932); **13**, 221 (1933). Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. **28**, 306, 350, 378 (1933); **29**, 14 (1934).

Po napełnieniu wszystkich wanien aż do poziomu żelaznych sit, napełniamy wanny stopioną łuską parafinową w ten sposób, że zwierciadło jej sięga wysokości około 2,5 *cm* od górnej krawędzi każdej wanny. Przed rozpoczęciem procesu pocenia łuskę tę musimy zestalić przez ochłodzenie jej zimną wodą, która bez przerwy cyrkuluje przez wanny. Po zastygnięciu parafiny odpuszczamy wodę z wanien a zastygnięta masa parafinowa zawisa na żelaznych siatkach gotowa do procesu pocenia.

Proces pocenia odbywa się w ten sposób, że przepuszcza się parę wodną najpierw przez wężownice żelazne, umieszczone na ścianach komory potnej a w dalszym ciągu procesu przez wężownice parowe umieszczone między wannami. Przy powolnem podnoszeniu temperatury panującej w komorze potnej ogrzewa się również masa parafinowa, co połączone jest z wydzielaniem się oleju zamkniętego między silnie powikłanemi kryształkami parafinowemi. To wydzielanie się oleju ma miejsce w całej warstwie parafiny, a także i na powierzchni — tutaj w postaci potu kroplistego, czemu cały proces zawdzięcza swą nazwę. Olej ten, jako gatunkowo cięższy przepływa przez warstwę parafinową i sieć żelazną na dno wanny a stąd przez odpływ w wannie do wspólnego odpływu z komory i do zbiorników magazynowych.

Z dalszym wzrostem temperatury w dalszym toku procesu rozpoczyna się też topienie indywiduów parafinowych o najniższych punktach topliwości, względnie ich mieszanin, które w stanie stopionym odpływają tą samą drogą, jak wyżej podano, do zbiorników magazynowych w których następuje rozdział wedle stopnia stygności odpływającej stopionej parafiny.

W praktyce podział ten zasadniczo odbywa się w ten sposób, że do oleju potnego odprowadza się wszystkie frakcje od początku procesu pocenia aż do punktu stygności odpływającej frakcji 36°. Ta pierwsza frakcja ma średni punkt stygności około 30°.

Do frakcji drugiej — t. zw. oleju powrotnego — odprowadza się wszystkie frakcje, wykazujące stygność od 36 do 47°. Średni punkt stygności tej frakcji wynosi około 45°. Frakcję tę poddaje się ponownemu procesowi pocenia, separując ponownie wszystkie frakcje od oleju potnego począwszy — stąd pochodzi nazwa oleju powrotnego.

Do frakcji trzeciej odprowadza się wszystkie frakcje począwszy od punktu stygności 47 do 52°. Frakcja ta stanowi już gotowy produkt t. zw. parafinę mleczną — o ile chodzi o produkt handlowy gorszej jakości. Parafina ta zawiera znaczniejsze ilości oleju, która to zawartość powoduje, że parafina ta w oczyszczonym stanie jest nieprzezroczysta, lecz mleczno-biała. O ile targ wymaga jednak produktu handlowego o minimalnej zawartości części olejowych (maksymalnie 2,5 — 3%) a temsamem zupełnie przezroczystej — t. zw. transparentnej, natenczas poddaje się i tę frakcję ponownemu procesowi pocenia, separując ponownie poszczególne frakcje, począwszy od pierwszej.

Normalnie wytwarzają fabryki parafiny tylko jeden gatunek handlowy, a to markę 50/52°. W razie potrzeby, separuje się z ostatniej frakcji jeszcze wyższe gatunki parafinowe a to: 52/54, 54/56, 56/58 i ewentualnie nawet 58/60. Zasadniczo jednak dostarczają niektóre fabryki parafinowe tych najwyższych gatunków tylko na specjalne zamówienia, licząc za nie ceny znacznie wyższe, aniżeli za normalną sortę 50/52.

Jeżeli teraz, przechodząc ze strony opisowej do strony teorytycznej, zanalizujemy cały proces pocenia, to widzimy, że proces ten rozpada się na dwie części. Pierwsza część — właściwie tylko przygotowawcza — polega na zastyganiu stopionej parafiny na sitach, celem przygotowania jej do samego procesu pocenia. Druga część — to już właściwy zabieg pocenia, polegający na sukcesywnem podwyższaniu temperatury, celem doprowadzenia do topienia się coraz wyżej topliwych parafin.

W obu wypadkach — a więc tak w części pierwszej, mającej na celu zastyganie stopionej łuski parafinowej, jak i w części drugiej, w której odbywa się sukcesywne topienie zastygniętej łuski — mamy do czynienia z objawami tego samego procesu fizycznego a mianowicie z zastyganiem, względnie topieniem mieszanin ciał stałych. Teorytyczne podstawy są w obu wypadkach identyczne.

Przygotowując proces pocenia, wychodzimy ze stopionej łuski parafinowej, która stanowi stopioną mieszaninę rozmaitych indywiduów parafinowych — a więc ciał stałych — i oleju.

Jeśli teraz oziębimy tę mieszaninę aż do temperatury krystalizacji, zaczną wypadać najpierw ciała o najwyższym punkcie zastygania, później, ze spadkiem temperatury, ciała o coraz niższym aż przy najniższej temperaturze, ciała o najniższym punkcie zastygania.

Jak widzimy, mamy w tym wypadku do czynienia z najprostszym przypadkiem stopniowego wypadania (z powodu zastygania) ciał stałych z ich mieszanin, czyli z frakcjonowaną krystalizacją.

Teraz mogą tutaj przy zastyganiu mieszanin zajść następujące przypadki: Wypadające ciało stałe jest albo jednolite — t. zn. składa się z jednego składnika mieszaniny, względnie z izomorficznej mieszaniny większej liczby

składników — albo niejednolite — t. zn. następuje wydzielenie rozmaitych stałych ciał.

Weźmy teraz znowu najprostszy przypadek t. j. wypadanie z mieszaniny jednego składnika w stanie czystym. W tym wypadku istnieje stosunek taki, że punkt stygności całej mieszaniny jest zawsze niższy, aniżeli punkt stygności tego ciała, które z mieszaniny wypadło.

Zasada, którą właśnie przedstawiliśmy, jest całkiem ogólnej natury i znajduje poparcie w teorji prężności par. Wedle teorji tej jest prężność pary ciała, znajdującego się w mieszaninie różnych ciał, zawsze niższa aniżeli wtedy, gdy znajduje się w stanie czystym. Punkt stygności, jako punkt przecięcia się dwóch krzywych prężności par, a to ciała w stanie stałym i ciała w stanie płynnym jest w mieszaninie zawsze obniżony. Ta ogólna zasada znajduje poparcie w niezliczonych przykładach życia codziennego. Wiadomem jest, że naprzykład punkt stygności roztworów solnych jest zawsze niższy, aniżeli punkt stygności czystej wody. Z drugiej strony następuje wydzielenie się stałej soli przy niższej temperaturze, aniżeli przy punkcie stygności samej soli. Na tej zasadzie polega tworzenie się mieszanin oziębiających przez zmieszanie np. 1 części soli kuchennej z dwiema częściami lodu i t. d. To samo dotyczy punktu topliwości fenolu, który przy domieszce wody obniża się znacznie poniżej normalnego 42°. Dalej znane są przykłady łatwiejszej płynności metali w odpowiednich stopach. Tak obniża np. zawartość węgla w żelazie znacznie jego punkt topliwości. Aljaże bizmutu w t. zw. metalach: Newtona (8 *Bi*, 5 *Pb*, 3 *Sn*, p. topl. 94,5°), Rosego (2 *Bi*, 1 *Pb*, 1 *Sn*, p. topl. 93,75°), Wooda (4 *Bi*, 2 *Pb*, 1 *Sn*, 1 *Cd*, p. topl. 60,5°) posiadają znacznie niższe punkty topliwości aniżeli odnośne metale: bizmut (271°), ołów 327,4°), cyna (231,82°) i kadm (320,9°) niezmieszane ze sobą.

Porównując obecnie dla przykładu na powyższe teorytyczne wywody, zachowanie się stopionych łusek parafinowych w okresie zastygania na sitach w komorze potnej to, analogicznie jak to wyżej opisaliśmy, wypadać będą sukcesywnie ze spadkiem temperatury indywidua parafinowe, począwszy od najwyższych w szeregu homologicznym, które znajdują się w odnośnej mieszaninie a skończywszy na najniższych. W najniższym punkcie temperatury zastygnie już cała masa parafinowa w jedną skłaczoną masę krystaliczną, która okluduje pozostały olej jako ług krystaliczny. W oleju tym rozpuszczone będą najniższe indywidua parafinowe, których koncentracja odpowiadać będzie ich rozpuszczalności w danej temperaturze.

W dalszym ciągu procesu, gdy już rozpoczniemy efektywny proces pocenia przez podwyższenie temperatury w komorze potnej, natenczas — teoretycznie — powtórzymy właściwie poprzednio opisany proces, jednakże ze zmienionym znakiem. Podczas gdy poprzednio prowadziliśmy proces z punktu widzenia temperatury ze znakiem dodatnim, ileże musieliśmy ciepło odprowadzać, to obecnie temperatura posiada znak ujemny, ponieważ musimy do procesu ciepło doprowadzać. Pozatem wszystkie inne warunki pozostaną niezmienione a cośmy wyżej powiedzieli o punkcie stygności w zupełności dotyczyć będzie również punktu topliwości. Jeżeli więc wyżej skonstatowaliśmy, że punkt stygności ciała stałego, znajdującego się w mieszaninie ulegnie zniżce, to samo ma miejsce obecnie przy punkcie topliwości. I tutaj także obniży się punkt topliwości ciała stałego, znajdującego się w mieszaninie, a obniżka ta jest często nawet tak znaczna, że punkt topliwości mieszaniny — podobnie jak w metalach Newtona, Rosego i Wooda — jest nawet niższy od punktu topliwości tego ciała, które topi się najniżej z wszystkich składników mieszaniny.

Konsekwentnie, idąc dalej w raz obranym kierunkiem myślowym, musimy dojść do wniosku, że proces pocenia — o ile służyć ma do rozdzielenia poszczególnych frakcyj parafinowych — musi doprowadzić do wyników fałszywych, albowiem opiera się na przesłankach teoretycznie fałszywych. Do rozdziału mieszaniny rozmaitych parafin, za jaką musimy uważać łuski parafinowe, nie można używać procesu, opierającego się na frakcjonowanej topliwości, jakim jest proces pocenia. Rozdzielanie jednostek z mieszaniny zapomocą topliwości musi doprowadzić do fałszywych wyników ze względu na to, że punkt topliwości w danej temperaturze nie odpowiada takiemu punktowi odnośnej jednostki, lecz jakiejś niedającej się z góry ustalić mieszaninie znacznie wyżej topliwych jednostek.

Jeżeli więc np. będziemy pocili łuskę parafinową, której punkt topliwości wynosi około 50° i która zawiera jeszcze około 20% oleju i mieszaninę parafin o punktach topliwości np. 30, 40, 50, 60°, to przy temperaturze w komorze np. 30° topić się będzie nie parafina o tym samym punkcie topliwości, lecz mieszanina parafin o punktach topliwości 30, 40° a może nawet i takich punktach 40 i 50°. To samo dziać się będzie przy każdej innej niższej i wyższej temperaturze z tą jednakże różnicą, że przy temperaturach wyższych, przy których różnica między punktami topliwości poszczególnych skrajnych frakcyj w mieszaninie jest coraz mniejsza, zmniejsza się również obniżka punktu topliwości mieszaniny.

Z powyższego przedstawienia jednak wynika, że proces pocenia musi stale wpływać

obniżająco na wydajność wyżej topliwych parafin i to na korzyść parafin o niższych punktach topliwości. Wprawdzie to zmniejszenie wydajności wyżej topliwych parafin nie stanowi efektywnej straty ze względu na to, że odnośne frakcje wracają jako olej potny lub olej powrotny ponownie do przeróbki. W każdym razie powodują te ciągłe nawroty z jednej strony stratę w kosztach przeróbki, z drugiej strony znowu zwiększenie kosztów inwestycyjnych.

Wszystkie urządzenia fabryki parafiny muszą już z góry być conajmniej o 30% większe, albowiem muszą być obliczone na to, że olej potny wracać będzie do krystalizacji, a temsamem także musi przejść całą resztę fabrykacji, natomiast olej powrotny i parafina mleczna wracać będą do procesu pocenia. Pozatem zmniejszenie wydajności wyżej topliwych parafin, które są bardziej wartościowe od niżej topliwych stanowi stratę z powodu zmniejszenia ogólnego utargu.

Praktyczny dowód ścisłości powyższych wywodów uzyskaliśmy, analizując poszczególne frakcje z komór potnych na zawartość odnośnych parafin. Frakcje te odbieraliśmy z komór potnych w granicach ściśle określonych temperatur i oznaczyliśmy w nich jakościową i ilościową zawartość parafin. Metoda oznaczenia polegała na frakcjonowanej krystalizacji i filtracji odnośnej frakcji z komory potnej. W każdej wydzielonej frakcji oznaczyliśmy parafinę metodą Englera-Holdego, konstatując czy wydzielona parafina odpowiada pod względem topliwości granicom temperatur odnośnej frakcji potnej. Zgodnie z naszemi powyższemi wywodami, wszystkie frakcje zawierały znaczne ilości parafin, które wykazywały znacznie wyższą topliwość, aniżeli to odpowiadało górnej granicy temperatur odbioru frakcji z komory potnej.

Zanim jednak przystąpimy do omówienia otrzymanych wyników, musimy przedtem przedyskutować samą metodę badania.

Jak wspomnieliśmy wyżej, oparliśmy metodę badania na frakcjonowanej krystalizacji, której poddawaliśmy odnośne frakcje potne lub odnośne oleje parafinowe. Porównując metodę tę z procesem pocenia, musimy dojść do przeświadczenia, że metoda frakcjonowanej krystalizacji, która polega na częściowem zastyganiu mieszanin, wolna jest od tych wszystkich błędów, które wykazuje pocenie, czyli stopniowe topienie mieszanin.

Stopniowe i częściowe zastyganie mieszanin jest w bliższych lub dalszych granicach zależne wyłącznie tylko od zmiany temperatury, lecz jest niezależne od zawartości mieszaniny.

Przy procesie pocenia ogrzewamy mieszaninę oleju i rozmaicie topliwych parafin do temperatury, która niewiele odbiega od średniej temperatury topliwości mieszaniny. Mimo stopniowego i powolnego ogrzewania, topią się stale, nie poszczególne składniki zawarte w mieszaninie lecz mieszanina, której temperatura topliwości jest w porównaniu z taką temperaturą poszczególnych składników obniżona. To topienie się mieszanin jest następstwem wzajemnego obniżania punktów topliwości składników, wchodzących w skład mieszaniny.

W odróżnieniu od tego następuje przy frakcjonowanej krystalizacji stopniowe wydzielenie jednego po drugim poszczególnych indywiduów parafinowych, lub izomorficznych mieszanin tychże. Wypadanie to następuje w porządku homologicznym w ten sposób, że najpierw wypadają ciała o największym ciężarze drobinowym i najwyższym punkcie zastygania, a następnie ciała ze zmniejszającemi się stale ciężarami drobinowemi.

Mamy w tym wypadku do czynienia ze wspomnianym wyżej pierwszym przypadkiem wydzielania się stałych jednolitych składników. W każdym razie jednak jest punkt zastygania takiego jednego składnika zawsze wyższy aniżeli całej tej mieszaniny — co już z góry wyklucza wszystkie wspomniane błędy i wadliwości procesu pocenia.

Z powyższych powodów daje frakcjonowana krystalizacja, wyniki zgodne z teorją a więc praktycznie najkorzystniejsze. Sposób wykonania polegał na stopniowem oziębianiu stopionego oleju parafinowego lub stopionej masy parafinowej do takiej temperatury, przy której otrzymaliśmy dostateczną ilość pożądanego gatunku parafiny. Parafinę tę odfiltrowaliśmy ściśle przy tejsamej temperaturze krystalizacyjnej, a otrzymany filtrat znowu oziębialiśmy do takiej temperatury, przy której otrzymaliśmy dostateczną ilość następnej frakcji parafinowej. Krystalizację i filtrację wydzielonych frakcyj parafinowych powtarzaliśmy tak długo, aż cała ilość parafiny została wydzielona. Ilość frakcyj, a zatem ilość temperatur przy których olej filtrowaliśmy zależna była z jednej strony od koncentracji oleju, który poddawaliśmy krystalizacji, z drugiej strony od gatunku parafiny, którą zamierzaliśmy uzyskać.

Jeżeli więc zamierzaliśmy np. ustalić, jakie parafiny zawiera olej potny który odbieraliśmy z komór potnych w granicach od początku pocenia do 32° i który posiadał punkt stygności 30°, to oziębialiśmy olej ten do temperatury 28°. Była to najwyższa temperatura, przy której została wydzielona dostateczna ilość pożądanej najwyżej stopniowej parafiny.

Parafinę tę odfiltrowaliśmy przy tej samej temperaturze, co jest esencjonalnym warunkiem ze względu na to, że w przeciwnym ra-

zie otrzymujemy odmienną parafinę od tej, którą zamierzaliśmy uzyskać i która odpowiada temperaturze odnośnej krystalizacji.

Filtrację samą przeprowadzaliśmy na laboratoryjnych prasach filtracyjnych, które, celem otrzymania możliwie jednolitych frakcyj, staraliśmy się możliwie najbardziej wypełnić, doprowadzając ciśnienie ile możności do 20 atmosfer.

Otrzymany filtrat oziębialiśmy wolno, jednocześnie mieszając ciągle dla uzyskania jednolitej temperatury całej lemieszki, aż doprowadziliśmy go do upatrzonej niższej temperatury przypuśćmy 20°. Skoro ta temperatura się ustaliła, przefiltrowywaliśmy całą lemieszkę przez prasę, której temperaturę utrzymywano również na tej samej wysokości. Uzyskany filtrat dalej oziębialiśmy, aż doprowadziliśmy go do jakiejś niższej, również z góry ustalonej temperatury i filtrowaliśmy również przy tej samej temperaturze. Celem utrzymania prasy filtracyjnej na pewnej upatrzonej z góry temperaturze, umieszczaliśmy ją coraz w innym lokalu, w którym panowała upatrzona temperatura.

Wyjęte z prasy filtracyjnej placki parafinowe były, zależnie od jakości surowca, lub zależnie od prasowanej frakcji mniej lub więcej twarde i zawierały jeszcze mniej lub więcej oleju. Naogół niskie frakcje, zawierające niskotopliwe parafiny prasowały się gorzej, albowiem wydzielane miękkie parafiny zalepiały płótna filtracyjne. Sam olej parafinowy zasadniczo oczyszczaliśmy przed filtracją, usuwając zawarte w nim ciała żywiczne i barwiące dwoma procentami tonsilu. Proszek ten usuwaliśmy przez sedymentowanie, a następnie przez odsączenie go przez papier filtracyjny.

Celem ustalenia zawartości parafiny w placku parafinowym i jej gatunku, zmuszeni byliśmy oznaczać parafinę metodą analityczną, posługując się do tego celu metodą alkoholowo-eterową podług Englera-Holdego. Ze względu na różnorodność badanych surowców i ze względu na znaczne odchylenia w zawartości parafiny między poszczególnemi surowcami, zdawaliśmy sobie wprawdzie sprawę z trudności na które się natkniemy, woleliśmy jednak dla celów porównawczych oprzeć się na jednej i tejsamej metodzie analitycznej, zwłaszcza, że uważaliśmy ją za najbardziej opracowaną i dokładną.

W trakcie pracy okazało się jednak, że metoda Englera-Holdego, analitycznego oznaczania parafiny, jest metodą *par excellence* konwencjonalną i, że dokładność oznaczania parafiny jest w dużym stopniu zależna nietylko od samych warunków pracy, ale nawet od ilości surowca, wziętego do analizy i od jakości tego surowca. Dokładność tych oznaczeń jest bardzo problematyczna, jeśli uwzględnimy, że przy ściśle analogicznych oznaczeniach z tego samego surowca różnica wynosi — zależnie od zawartości parafiny w ciemnych surowcach — od 15 — 10% a dla normalnych olejów parafinowych, 5% od mniejszego wyniku. Przy nierównem doważeniu tego samego surowca, przy zresztą analogicznych pozostałych warunkach pracy, różnice między dwoma oznaczeniami analitycznemi mogą być jeszcze znacznie wyższe. W naszym wypadku chodziło o kilkakrotne zabiegi z tym samym materjałem wyjściowym i oznaczenia, których wyniki musieliśmy przeliczać stale na materjał wyjściowy. Jasne, że błędy w tych wypadkach się sumowały. Zdołaliśmy jednak uzyskać zgodne wyniki tylko dzięki kilkakrotnemu powtarzaniu tych samych oznaczeń i dzięki staraniom, by ilość parafiny na sączku, otrzymanej z rozmaitych oznaczeń dokładnie się zgadzała.

Przechodzimy teraz do omówienia otrzymanych wyników, które zestawiliśmy w poniższych tablicach I, II i III.

Wspomnieliśmy wyżej o tem, że analizy frakcyj potnych, przeprowadzone dla zbadania ich zawartości parafin okazały, że frakcje te — zgodnie z powyższemi wywodami zawierają parafiny wyżej topliwe, aniżeli to odpowiada granicom temperatur, między któremi frakcje odnośne odbieraliśmy. Z wielu przykładów, podaliśmy w tablicy III pod liczbą porządkową 3 charakterystyczne wyniki analizy oleju potnego. Olej ten pochodzi z ruchu komory potnej i został odebrany w granicach od początku pocenia do temperatury zastygania odpływającego oleju 32°. Olej ten interesował nas tylko z punktu widzenia jego zawartości najwyżej topliwej parafiny. Z tego powodu przeprowadziliśmy krystalizację i filtrację przy temperaturze 28°, wydzielając w ten sposób tylko najwyżej topliwą frakcję. Otrzymaną surową parafinę zanalizowaliśmy na zawartość parafiny i skonstatowaliśmy, że zawiera ona w przeliczeniu na olej wyjściowy, 10,80% parafiny o punkcie zastygania 47,4°. Analogiczne cyfry otrzymaliśmy również z innych frakcyj potnych.

Dla uzyskania porównawczych cyfr między wynikami technicznemi, uzyskanemi w normalnym toku fabrykacji, przy użyciu komory potnej dla rozdziału poszczególnych frakcyj parafiny a zamierzoną[1]) przezemnie zmianą fabrykacji z pominięciem pracy na komorze potnej, przeprowadziliśmy szereg

[1]) Naszkicowana w tej pracy metoda stanowi treść polskiego patentu Nr. 8040 z dnia 19 listopada 1927. W numerze 34 National Petroleum News z dnia 22 sierpnia 1934 znajduje się notatka o udzieleniu patentu amykańskiego 1956780 z 1 maja 1934, zgłoszonego 11 grudnia 1931 Vanderveer Voorhees a przeniesionego na Standard Oil Company of Indiana. Zasada tego patentu pokrywa się częściowo z powyższym patentem.

TABLICA I.

L. p.	Produkt	Temperatura filtracji	%	% na olej wyjściowy	d_{15}	V_{50} °E	V_{20} °E	P. stygn. °C	nd 35° C	% parafiny	P. stygn. parafiny	% parafiny na olej wyjściowy
1	Gacz . . . *a*	—	9,85	—	0,8455	—	—	51,6	—	58	60,5	5,70
	Filtrat. . . „	—	90,15	—	0,8784	1,62	—	23	1,4868	14,30	49	12,90
	Filtracja . . „	24	100	—	—	—	—	—	—	—	—	18,60
	Gacz . . . *b*	—	8	7,20	0,8330	—	—	47	—	61	54,8	4,39
	Filtrat. . . „	—	92	82,95	0,8830	1,61	—	16	1,4890	10,50	44,9	8,70
	Filtracja . . „	17,5	100	90,15	—	—	—	—	—	—	—	13,09
	Gacz . . . *c*	—	8,70	7,20	0,8270	—	—	36,5	—	45,80	49,5	3,29
	Filtrat. . . „	—	91,30	75,75	0,8852	1,62	—	10,7	1,4905	7,27	42,5	5,51
	Filtracja . . „	10	100	82,95	—	—	—	—	—	—	—	8,80
	Gacz . . . *d*	—	20,5	15,50	0,8676	—	—	26	—	20,30	45,5	3,15
	Filtrat. . . „	—	79,5	60,25	0,8895	1,70	2,93	1,5	1,4930	4,28	37,5	2,58
	Filtracja . . „	3	100	75,75	—	—	—	—	—	—	—	5,73
2	Gacz*) . . .	—	39	—	0,8480	—	—	45	—	49,60	54,6	16,22
	Filtrat . . .	—	61	—	0,8920	1,70	3,04	2	—	4,34	37,5	2,65
	Filtracja . . .	3	100	—	—	—	—	—	—	—	—	18,87

*) Przeróbka 2 obejmuje całą zawartość parafiny w oleju do temperatury 3° uzyskaną w jednej operacji.

TABLICA II.

L. p.	Produkt	Temperatura filtracji	%	% na olej wyjściowy	d_{15}	V_{50} °E	V_{20} °E	P. stygn. °C	nd 35° C	% parafiny	P. stygn. parafiny	% parafiny na olej wyjściowy
1	Gacz . . . *a*	—	5	—	0,853	—	—	53	—	53	63,5	2,66
	Filtrat. . . „	—	95	—	0,8785	1,64	—	28	—	16,5	52	15,70
	Filtracja . . „	30	100	—	—	—	—	—	—	—	—	18,36
	Gacz . . . *b*	—	2,50	2,38	0,850	—	—	50,3	—	49,5	61,3	1,18
	Filtrat. . . „	—	97,50	92,62	0,8797	1,65	—	26	—	15,8	49,5	14,60
	Filtracja . . „	27,5	100	95	—	—	—	—	—	—	—	15,78
	Gacz . . . *c*	—	3,35	3,10	0,8505	—	—	47	—	47	58,3	1,46
	Filtrat. . . „	—	96,65	89,52	0,881	1,70	—	24	—	14,5	47,2	13
	Filtracja . . „	25	100	92,62	—	—	—	—	—	—	—	14,46
2	Gacz*) . . *a*	—	5	—	0,853	—	—	53	—	53	63,5	2,66
	Filtrat. . . „	—	95	—	0,8785	1,64	—	28	—	16,5	52	15,70
	Filtracja . . „	30	100	—	—	—	—	—	—	—	—	18,36
	Gacz . . . *b*	—	4	3,80	0,8503	—	—	49,9	—	55,7	60,5	2,12
	Filtrat. . . „	—	96	91,20	0,880	1,65	—	25	—	14,7	50,7	13,39
	Filtracja . . „	26	100	95	—	—	—	—	—	—	—	15,51

*) Połowa filtratu 1a została przerobiona przy temperaturze 27,5°, druga przy 25°.

TABLICA III.

L. p.	Produkt	Temperatura filtracji	%	% na olej wyjściowy	d_{15}	V_{50} °E	V_{20} °E	P. stygn. °C	nd 35° C	% parafiny	P. stygn. parafiny	% parafiny na olej wyjściowy
1	Gacz . . . *a*	—	4	—	0,840	—	—	58,3	—	77,10	63,5	3,08
	Filtrat. . . „	—	96	—	0,8795	1,65	—	27,5	—	16	51,2	15,32
	Filtracja . . „	29,5	100	—	—	—	—	—	—	—	—	18,40
2	Gacz . . . *a*	—	5	—	0,852	—	—	52,8	—	56,6	62,5	2,83
	Filtrat. . . „	—	95	—	0,879	1,65	—	27,5	—	16,68	50,5	15,81
	Filtracja . . „	28	100	—	—	—	—	—	—	—	—	18,64
3	Gacz*) . . .	—	14	—	0,8185	1,63	—	44	—	77	47,4	10,80
	Filtrat . . .	—	86	—	0,8495	—	—	25	—	42	41,5	36
	Filtracja . . .	28	100	—	—	—	—	—	—	—	—	46,80

*) Olej potny.

prób i analiz, które zestawiliśmy w tablicach od I — III.

Próby te przeprowadziliśmy, poddając odwodniony olej parafinowy wprost z fabrykacji frakcjonowanej krystalizacji. Zasadniczo prowadzimy dalsze próby, będące w toku, z surowcami parafinowemi, rozpuszczonemi w rozmaitych rozpuszczalnikach. Używając do tego celu rozpuszczalników możemy przez zmianę koncentracji roztworów, prowadzić frakcjonowaną krystalizację w szerszych lub węższych granicach temperatur, uzyskując w ten sposób większą lub mniejszą ilość frakcyj parafinowych. Pozatem umożliwia praca w odpowiednim rozpuszczalniku lepsze oddzielenie parafiny od przesączu a tem samem od zawartych w nim części oleistych, któreby później mogły wpływać ujemnie na jakość otrzymanej parafiny.

Pierwsze próby, których wyniki poniżej podajemy, przeprowadziliśmy z normalnym nierozcieńczonym olejem parafinowym, pochodzącym z przeróbki borysławskiej ropy w Dereżyckiej rafinerji olejów mineralnych i fabryce produktów chemicznych w Drohobyczu według stałego schematu.

Pozostałość ropną dystylowało się na koks, redystylując tylko najcięższe frakcje. Własności tego oleju[2]) były następujące: $d_{15} = 0{,}877$, $V_{50} = 1{,}65^{\circ}E$, punkt stygności 32°, zawartość parafinowa metodą Englera-Holdego 18,7%. Otrzymana parafina była twarda, biała i posiadała stygność 52,8°.

Powyższy olej parafinowy poddaliśmy frakcjonowanej krystalizacji i filtracji najpierw w temperaturze 24°, następnie 17,5°, następnie 10°, a ostatecznie w temperaturze 3°C[3]). Przed przeróbką oczyszczono olej parafinowy przez przeproszkowanie go na gorąco z 2% tonsilu a zużyty proszek odfiltrowano. Z każdego oleju przeprowadziliśmy szereg oznaczeń parafiny i to każdocześnie tak w gaczu jak i w dotyczącym filtracie. Wszystkie oznaczenia robiliśmy aż do zgodności tychże — podane liczby są średnią otrzymanych wyników. Tablica I podaje wyniki tych oznaczeń.

Jak z powyższych cyfr wynika, otrzymaliśmy z poszczególnych gaczów frakcyj od *a* — *d* parafinę o stopniowości 60,5°, 54,8°, 49,5° i 45,5°. Wydajność parafin wysokostopniowych t. j. od 60,5° do 49,5° wynosi 13,38% na olej wyjściowy, czyli 71,5% całej zawartości parafiny. Punkt stygności tej średniej parafiny wynosi 55,9°. Jeżeli jednak obliczymy całą zawartość procentową parafiny, uzyskaną z wszystkich gaczów otrzymanych z wszystkich filtracyj do temperatury 3°, to otrzymamy na olej wyjściowy 16,53% na ogólną zawartość parafiny w oleju 18,7%, t. j. 88,3%, parafiny o średniej stygności 54,6°. W pozostałym filtracie znajduje się jeszcze 2,17% na wyjściowy olej, a 11,7% ogólnej zawartości, parafiny o stygności 37,5°.

Dla porównania zestawimy teraz cyfry średnich wydajności rozmaitych marek parafinowych, uzyskanych przy procesie pocenia w kilku dużych rafinerjach drohobyckich.

Marka parafinowa:

46/48	4,74%
48/50	11,51
50/52	70,00
52/54	7,47
54/56	4,47
56/58	0,75
58/60	0,70[4])
60/62	0,40
	100,00%

Jak widzimy, w przeciwieństwie do naszych powyższych wyników, tutaj przy procesie pocenia stosunek procentowy parafin niskostopniowych jest znacznie większy, aniżeli wysokostopniowych i lwia część parafin bo 85% wykazuje stygności do 52°.

W tablicy II, pod liczbą porządkową 2 znajdują się, dla celów porównawczych wyniki krystalizacji i prasowania oleju parafinowego przy temperaturze 3° w jednej operacji. Jak widzimy, wyniki obu tych doświadczeń nie odbiegają od siebie a tak samo są zgodne stygności parafiny tak w gaczach jak i we filtratach ostatecznych.

Daty zebrane w tablicy II miały na celu ustalenie jakie i ile najwyższych parafin znajduje się w oleju parafinowym. Wskutek tego filtrowaliśmy pierwszą frakcję przy temperaturze 30°, filtrując dalsze w bliskich interwałach przy temperaturach 27,5°. Jak widzimy wydajność parafiny we wszystkich trzech frakcjach wynosi na olej wyjściowy 5,3%, a sama parafina okazuje średnią stygność 61,6°. Stosunek zawartości tej parafiny do całej zawartości parafiny w parafinowym oleju wynosi 28,3%.

Dane zebrane w tej samej tablicy II, pod liczbą porządkową 2 odnoszą się do prób, które miały na celu ustalenie wyłącznie tylko wydajności parafiny powyżej 60°. Ponieważ przeprasowanie oleju parafinowego przy tem-

[2]) Olej ten odbiegał nieznacznie od normy ze względu na dłuższe magazynowanie w chłodnej porze roku. Wskutek tego wzrosła w dolnych partjach zbiornika, skąd wzięto olej do prób, jego zawartość parafiny.

[3]) W odnośnych warunkach technicznych chłodzenie oleju parafinowego na temperaturę niżej o 0° nastręczało znaczniejsze trudności, wskutek tego pominęliśmy je. Przeprowadziliśmy jednak szereg prób technicznych w temperaturach poniżej o 0° i zastrzegamy sobie podanie tych wyników do osobnej publikacji.

[4]) Powyższe liczby stanowią średnią z trzech okresów przetwórczych dwóch zakładów. Faktycznie jednak wytwarza marki 58/60 i 60/62 stale tylko jeden zakład a odnośne cyfry wydajności dla danego zakładu są wyższe i wynoszą dla marki 58/60 2,1% a dla marki 60/62 1,2%.

peraturze 25° dało parafinę za niską, bo stygnącą powyżej 58°, przeprasowaliśmy połowę filtratu 1 a przy temperaturze 26° i otrzymaliśmy przytem pożądaną parafinę o stygności 60,5°. Suma parafin wynosi 4,78% na olej parafinowy.

Analogiczne wyniki prób zestawione są w tablicy III pod 1 i 2. W jednym i drugim wypadku prasowaliśmy jednostopniowo przy temperaturach 29,5° i 28°, przyczem różnice w c. wł. gaczu spowodowane są znaczniejszem ciśnieniem przy prasowaniu. Filtraty są w obu wypadkach tak co do wydajności parafiny jak i ciężarów gatunkowych prawie identyczne.

Podając powyższe wyniki zaznaczam, że dalsze prace na powyższy temat, jak i też na temat oznaczenia parafiny w olejach metodą Englera-Holdego będą kontynuowane.

Powyższe wyniki są rezultatem prac eksperymentalnych przeprowadzonych przez pp. Inżynierów Wiktora Hausmana i Edmunda Katza w laboratorjum i fabryce „Polmin", Państwowa Fabryka Olejów Mineralnych w Drohobyczu. Miło mi na tem miejscu podziękować Dyrekcji Polminu w osobach JWPanów Inżynierów Biluchowskiego i Dażwańskiego za łaskawe poparcie, przez udzielenie mi zezwolenia na pracę w Polminie i za każdą możliwą pomoc udzieloną tak mnie, jak i powyższym moim współpracownikom. Panom Inżynierom Hausmanowi i Katzowi również dziękuję za ich pomoc mi udzieloną w opracowaniu powyższego tematu.

ZUSAMMENFASSUNG.

Die theoretischen Grundlagen des Paraffinschwitzverfahrens.

Bei der heutigen fabriksmässigen Herstellung von Paraffin spielt der Schwitzprozess eine sehr wichtige Rolle. In der Schwitzkammer wird das Rohparaffin entölt und in handelsübliche Marken fraktioniert. Die Paraffinschuppen, wie dieselben aus der Warmpresse kommen, bestehen aus einem Gemenge von diversen Individuen mit in homologer Reihe aufsteigenden Schmelzpunkten respektive aus isomorphen Mischungen, und es gelten für den Schwitzprozess dieselben physikalischen Gesetze, welche für das Schmelzen und Erstarren von Gemengen anderer fester Körper massgebend sind. Es gilt der allgemeine Grundsatz, dass der Schmelzpunkt beziehungsweise der Erstarrungspunkt eines Gemenges stets niedriger ist als derjenige, des aus dem Gemenge ausfallenden Körpers.

Im Sinne dieses Gesetzes muss der Schwitzprozess, welcher auf dem sukzessiven Ausschmelzen von immer höher schmelzenden Paraffinen beruht, insofern zu ungünstigen Resultaten führen, als der Schmelzpunkt und auch die Ausbeute von höhergradigen Paraffinen durch die Beimengung der niedriger schmelzenden Paraffine in Richtung dieser letzteren erniedrigt wird.

Wenn wir dagegen den entgegengesetzten Weg einschlagen und das Rohparaffin durch fraktionierte Krystallisation in dessen Bestandteile zerlegen, so krystallisiert bei fallender Temperatur immer das höchstschmelzende Paraffin heraus, wodurch die Ausbeute an hochschmelzenden Paraffinen wesentlich steigen muss.

In tabellarischer Zusammenstellung wird eine Reihe von Versuchen vorgebracht, welche die Stichhaltigkeit obiger theoretischen Überlegungen bestätigen. Einerseits wurde Schwitzöl untersucht und in demselben *ca* 11% Paraffin mit einem Stockpunkt von 47° gefunden, obzwar dasselbe nur bis zur Temperatur 32° gesammelt worden war. Dieses höherschmelzende Paraffin konnte nur durch die den Schmelzpunkt erniedrigende Wirkung des Schwitzprozesses hineingekommen sein. Anderseits wurde durch eine Reihe von Versuchen festgestellt, wieviel Paraffin und von welchen Stockpunkten durch fraktionierte Krystallisation von Paraffinöl erhalten werden könnte. Es stellte sich durch die beschriebene Methode heraus, dass über 70% des gesammten Paraffins aus Paraffin besteht, welches einen Stockpunkt von über 60° aufweist und über 88% eines solchen von über 56°. Diesen Zahlen werden die wesentlich ungünstigeren Betriebszahlen des Schwitzprozesses entgegengestellt.

Nowe substancje w przemyśle naftowym: Naftalina jako środek do odparafinowania i krezol jako rozpuszczalnik selektywny

Nouvelles substances employées dans l'industrie pétrolière: naphtalène, nouveau agent pour séparer la paraffine et crésol, solvant sélectif

Opis prac przeprowadzonych w latach 1927/29 w rafinerji nafty „Jasło" Zakłady Przemysłowe w Jaśle

Inż. Edmund KATZ

Dereżycka Rafinerja Drohobycz

Nadeszło 3 sierpnia 1934

Rok ubiegły zaznaczył się wprowadzeniem w przemyśle naftowym charakterystycznych i odrębnych metod otrzymywania olejów smarowych. Metody te odbiegają od sposobów do tego okresu stosowanych, mianowicie omijają częściowo lub nawet całkowicie, zasadnicze procesy dotychczasowej pracy, dystylację względnie rafinację kwasem siarkowym, lub też obchodzą się bez obu tych zabiegów.

Głównie przemysł naftowy w Ameryce, z właściwym sobie rozmachem i pozazdroszczenia godną odwagą, wyprowadził te nowe

sposoby z laboratorjów doświadczalnych do ruchu, i począł je stosować na skalę fabryczną, nazywając je zbiorową nazwą *solvent refining*. Rafinerje nafty przyzwyczajone dotychczas do skromnej ilości związków chemicznych, stosowanych w ich zakładach, musiały przyjąć nowe, i to takie, którymby nigdy — tak silnie zadomowiony w przemyśle naftowym konserwatyzm — żadnej roli nie przypisał.

Poczęto otrzymywać oleje smarowe zapomocą wymywania albo ekstrakcji surowych dystylatów lub pozostałości, specjalnemi środkami, które mają właściwość nierównego rozpuszczania się w różnych typach węglowodorów zawartych w surowcu. I naodwrót ciała te rozpuszczają w sobie nierówne ilości poszczególnych rodzajów węglowodorów, z których składa się surowiec wyjściowy. Wypróbowano i zastosowano znaczną ilość takich rozpuszczalników selektywnych, doszukując się w każdym dopełnienia wszystkich cech, które dobry rozpuszczalnik tego typu mieć winien.

W Polsce, jakkolwiek czyniono próby w tym kierunku[1]), nie zastosowano, o ile wiadomo, nigdzie rozpuszczalników selektywnych na skalę fabryczną.

Wobec aktualności zagadnienia i szybkiego rozwoju tych procesów, nie będzie od rzeczy wspomnieć i pokrótce opisać próby i doświadczenia idące w tym samym kierunku, wykonywane w latach 1927 — 1929 w Polsce w rafinerji nafty „Jasło"[2]). Jest to celem niniejszego artykułu. Prace te żywo przypominają nowoczesne metody zastosowania rozpuszczalników selektywnych, bądź też są z niemi identyczne w sposobie postępowania. Podobnie jak w wielu nowoczesnych procesach, chodziło przy tych pracach nietylko o rafinację w ścisłem znaczeniu tego słowa, lecz o rozdzielenie surowca zapomocą rozpuszczalnika selektywnego na poszczególne grupy-frakcje, i możność tego rozdzielenia starano się technicznie wyzyskać zwłaszcza przy procesie odparafinowania.

Nie wchodzimy na tem miejscu w szczegóły metod pracy opartych na działaniu rozpuszczalników powyższego typu, są one znane i wielokrotnie publikowane[3]), damy tylko garść uwag ogólnych.

Chcąc z danego surowca, czyto dystylatu czy pozostałości, wydzielić oleje smarowe o charakterystycznych własnościach, stosujemy ekstrakcję odpowiednio dostosowanym rozpuszczalnikiem, który, jak wyżej wspomniano, posiada cechy nierównomiernego rozpuszczania poszczególnych indywiduów chemicznych, zawartych w materjale wyjściowym. Następuje z reguły rozdział na dwie warstwy, umożliwiający manipulację rozdzielenia składowych. Przemysł amerykański nazywa ten rodzaj zastosowania rozpuszczalnika *solvent true extraction*. Stosując rozpuszczalniki selektywne, ma niekiedy technika przemysłu naftowego inny cel na widoku, mianowicie usunięcie parafiny z jej roztworów, czyli odparafinowanie mas parafinowych. Zadaniem rozpuszczalnika selektywnego jest w tym wypadku, nie jak w powyższym przykładzie rozdzielenie warstw, lecz stworzenie korzystniejszych warunków dla powyższego zabiegu. Ma on dodatkiem swoim obniżać lepkość oleju który podlega technicznemu procesowi odparafinowania, a będąc zarazem złym rozpuszczalnikiem parafiny, powoduje —przy stworzeniu korzystnych warunków dla mechanicznej strony sposobu — wydzielanie się tej ostatniej przy oziębianiu, w daleko wydatniejszym stopniu aniżeli to ma miejsce przy zastosowaniu rozpuszczalnika jak np. nafta, benzyna i t. p. Amerykańska literatura techniczna określa tego rodzaju działanie rozpuszczalnika selektywnego[4]) jako *solvent dilution*.

Jeżeli zaś połączymy oba te sposoby, to znaczy osiągniemy przy procesie odparafinowania również i rozdzielenie się warstw — co może się udać czyto przy stosowaniu działającego w ten sposób rozpuszczalnika, czyto przy dostosowaniu odpowiednio dobranych warunków ilościowych, czyto wreszcie przez dodatek jakiegoś drugiego rozpuszczalnika — proces odparafinowania przebiegnie równocześnie z procesem wydzielenia się innych charakterystycznych składowych surowca, czyli z procesem rafinacji.

Z końcem roku 1927 poczęto w rafinerji „Jasło" przeprowadzać próbne dystylacje wysokopróżniowe na aparaturze doświadczalnej. Chodziło o zebranie materjału dla będącego w budowie urządzenia fabrycznego, dystylacji wysokopróżniowej typu rurowo-kotłowego[5]), pracującej średnio pod ciśnieniem 2 — 4 *mm Hg abs.* Z początkiem roku 1928 poczęto przerabiać ropę na tejże dystylacji, i to zrazu ropę bezparafinową (urycką), następnie przystąpiono do przeróbki marki borysławskiej[6]).

Otrzymywano jako dystylaty końcowe (na pozostałość asfaltową), ciężkie oleje parafinowe, których istniejąca — normalnego typu — parafinowa fabryka nie była w możności przerobić nawet po uprzedniem rozcieńczeniu np. naftą. Powody były aż nadto znane. Był to przecież ogólny okres gorączkowych prac ma-

[1]) Kuczyński, Patenty polskie: 2695, 3299 i inne prace (patrz dalej).

[2]) Dotychczas nie publikowane ze względów patentowych.

[3]) N. p. Refiner, Nov. 1933, Solvent Refining Symposium.

[4]) Brak dotąd odpowiedniego polskiego określenia na ten typ rozpuszczalnika selektywnego.

[5]) Fabrykat Brno-Krâlovopole fabryka maszyn w Brnie.

[6]) S. v. Pilat, J. Inst. Petr. Techn. 350, (1930) Progress of Naftology in Poland.

jących na celu odparafinowanie podobnych dystylatów lub nawet rafinowanych pozostałości — mas parafinowych, zawierających parafinę w słabo wykształconej formie krystalicznej, zbliżającej się do „bezpostaciowej" cerezyny, względnie tworzącej pomost pomiędzy parafiną krystaliczną, a tą ostatnią.

Te prace były wstępem i podstawą do dalszych prób i doświadczeń opisanych w niniejszym artykule.

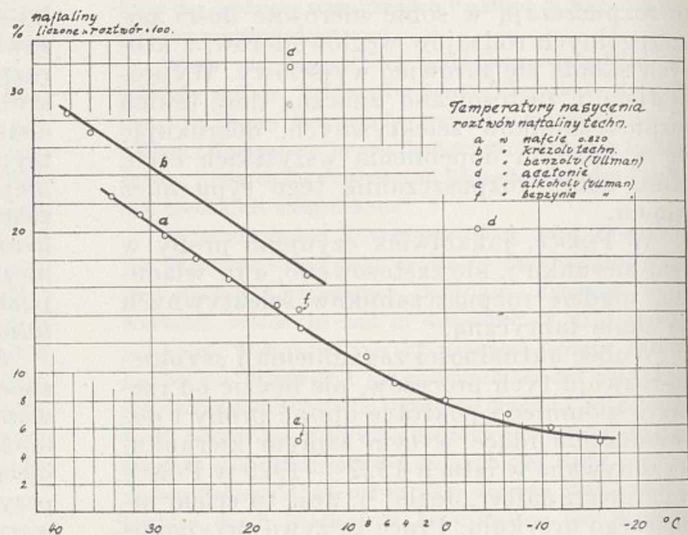
Przeróbka powyższych olejów parafinowych była, jak już wspomniano, dla rafinerji tak trudna, że musiano się uciec do redystylacji tychże, i tem samem w znacznej mierze uszczuplić korzyści, których się spodziewano.

Otrzymanie z dystylatów wysokopróżniowych dużych wydajności dobrych olejów smarowych, jakoteż zwiększonych ilości wysokotopliwej parafiny, było wówczas dla przedsiębiorstw naftowych silnym bodźcem do pracy w tym kierunku. Powstaje cały szereg nowych sposobów. Są one ogólnie znane i nie ma powodu wyszczególniać ich na tem miejscu.

Po licznych próbach stosowania t. zw. filtra wgłębnego z krzemianów odbarwiających, ziem okrzemkowych (*filter aids*) i t. p. — które zresztą już sporo przedtem były stosowane do tego celu w przemyśle amerykańskim[7]) i są zbyt dobrze znane aby je omawiać, zastosowano w powyższej fabryce do procesu odparafinowania wysokopróżniowych dystylatów względnie pozostałości, nowy oryginalny środek — naftalinę[8]). Sposób ten — o ile było wiadomo — zastosowano wówczas do powyższych procesów poraz pierwszy w światowym przemyśle naftowym[9]). Ponieważ było to w Polsce, i sposób ten jest do dzisiaj stosunkowo mało znany ogółowi[10]), przedstawimy pokrótce przebieg jego jako wstęp do opisu dalszych prac w tej dziedzinie.

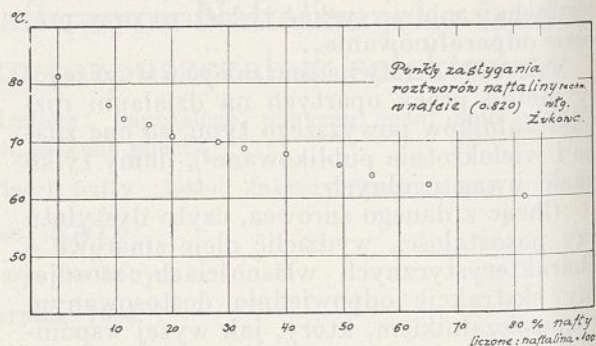
Naftalinę stosuje się w procesie odparafinowania celem stworzenia t. zw. filtra wgłębnego (przestrzennego), który można z łatwością usunąć np. przez dystylację, i stworzyć z powrotem przez rozpuszczenie i krystalizację. Filtr wgłębny otrzymany tym procesem jest już na skutek wyjątkowych warunków swego powstawania, idealnym środkiem pomocniczym przy usuwaniu parafiny. Przebieg pracy był następujący.

Surowiec który chciano odparafinować np. ciężki wysokopróżniowy dystylat z ropy borysławskiej, rozcieńczano pewną ilością np. nafty i dodawano do tego roztworu odpowiednią ilość naftaliny — w ilości około 30 — 60% licząc na materjał wyjściowy. Dobierano



Rycina 1.

ilości w ten sposób, aby przy oziębianiu materjału zaczynała najpierw krystalizować naftalina (patrz wykresy na rycinie 1 i 2). Oziębiając w dalszym ciągu, uzyskiwano wydzielanie się następnych ilości naftaliny wspólnie



Rycina 2.

z parafiną. Powstawała w ten sposób mniej lub więcej płynna masa krystaliczna, która doprowadzona do żądanej temperatury, dawała się z całą łatwością filtrować na zwyczaj-

---

7) Patenty amer. 1509325 i 1509326 J. W. Weir i i.

8) Naftalinę stosowano w formie surowej technicznej, z firmy, Związek Koksowni, Hajduki Wielkie.

9) W lutym 1930 r. otrzymano przez rzecznika patentowego w Berlinie wiadomość, że 13 lutego 1930, został podany do wiadomości publicznej patent niemiecki D. 53069/IVa, 23b opiewający na dodawanie naftaliny celem ułatwienia filtracji. Patent otrzymała fa.: Deutsche Gasolin A.-G. Berlin-Schöneberg. Tytuł patentu: Verfahren zur Abscheidung fett-oder wachsartiger Körper aus ihren Lösungen.

Jest to nie odosobniony przypadek w przemyśle, prawie równoczesnego niezależnego powstawania pewnej myśli, wśród pracujących nad tym samym problemem.

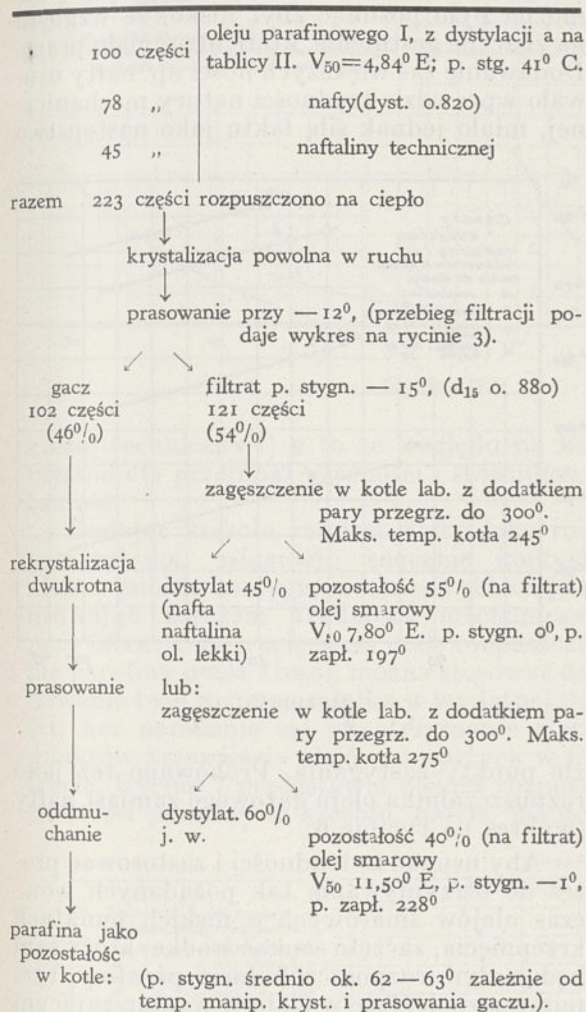
10) Patent polski zgłoszony został przez autora 9 maja 1928, otrzymany 14 listop. 1929. Nr. 11 267/23b3, tytuł: Sposób otrzymywania wosku ziemnego, względnie produktów podobnych, jakoteż olejów o wysokiej lepkości, z rop tak zwanych parafinowych lub wazelinowych.

nej prasie filtracyjnej. Żadnych trudności, które występują przy przeróbce podobnych dystylatów, rozcieńczonych np. samą naftą bez dodatku naftaliny, nie zauważono.

Dla przykładu podajemy schemat I przeróbki surowca,

TABLICA I.

Schemat I. Odparafinowanie oleju parafinowego zapomocą naftaliny.



róbki surowca, który otrzymano z dystylacji 42%-go mazutu borysławskiego (ze zwyczajnych kotłów ropnych) na doświadczalnej aparaturze dystylacyjnej pracującej pod ciśnieniem 3 — 4 *mm Hg* z dodatkiem małej ilości gazu ziemnego celem ułatwienia dystylacji. Tablica II*a* podaje przebieg tej dystylacji. Do przeróbki wzięto olej parafinowy I z dystylacji *a*, który wykazywał własności V_{50} 4,84°E, p. stygn. 41°C.

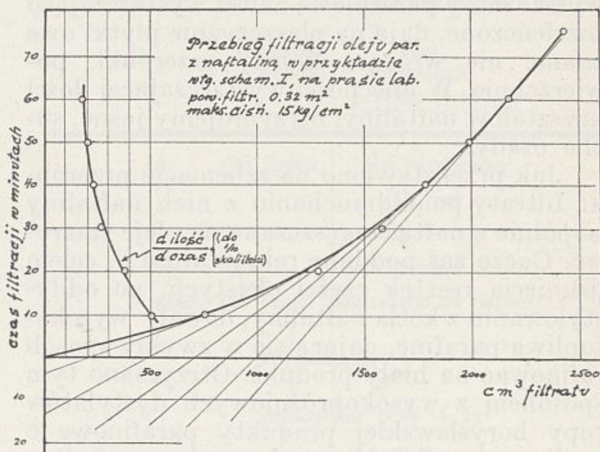
Przebieg filtracji w powyższym przypadku ilustruje wykres na rycinie 3. Krzywe wykresu 1 podają rozpuszczalność naftaliny w kilku stosowanych rozpuszczalnikach. Na podstawie tych wartości można z przybliżeniem określić każdorazowo skład filtratów jakoteż gaczów otrzymanych w procesie naftalinowym.

TABLICA II.

Mazut 42% z ropy borysławskiej otrzymany w zwykłych kotłach ropnych, dystylowany na aparaturze doświadczalnej przy ciśnieniu średnio 3—4 *mm Hg* z dodatkiem gazu ziemnego.

Dystylacja *a*				Dystylacja *b*			
temperatura w kotle	dystylat	% na mazut	% na ropę	temperatura w kotle	dystylat	% na mazut	% na ropę
238—383°	olej parafinowy I. V_{50} 4.84° E., p. stygn. 41°C.	53,0	22,3	235—335	olej parafinowy I.	39,0	16,4
383—417°	olej parafinowy II.	26,5	11,1	335—419	olej parafinowy II. V_{60} 10,60°E. p. stygn. 46°C.	46,0	19,2
pozostałość	asfalt	11,0	4,6	pozostałość	asfalt	10,0	4,2
zlewki i straty		9,5	4,0	zlewki i straty		5,0	2,1

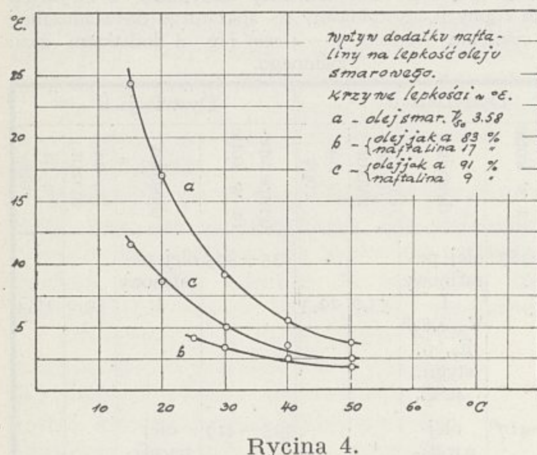
Stosując ten sposób do ciężkich olejów parafinowych, musiano nieraz prowadzić krystalizację, jako też filtrację w dwóch po sobie następujących stopniach. Powyższe surowce mianowicie, dają nawet w stosunkowo silnem rozcieńczeniu np. naftą, w niższych temperaturach tak gęste masy krystaliczne, że techniczna manipulacja jest utrudniona. Musiano



Rycina 3.

więc w podobnych wypadkach przeprasować materjał najpierw na tak zwany plus-gacz, aby dopiero po dodaniu do filtratu pewnej ponownej ilości naftaliny i odpowiedniem ozię-

bieniu tego roztworu, poddać materjał filtracji przy niższych temperaturach[11]) (Wykres na rycinie 4).

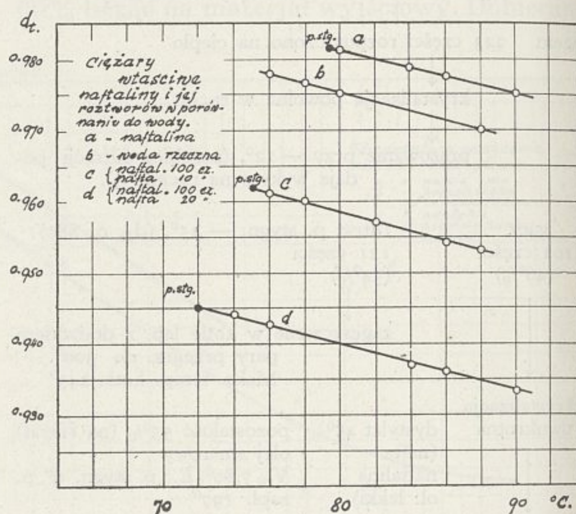


Rycina 4.

Wydzielająca się przy oziębianiu roztworu wspólnie z parafiną w dużej ilości naftalina — krystalizująca doskonale z jakiegokolwiek ośrodka — stwarza swojem rozdzieleniem pomiędzy cząstkami parafiny idealny filtr wgłębny. Gacze otrzymane w ten sposób są twarde i w znacznym stopniu odolejone (należy sobie uzmysłowić, że zawierają znaczny procent twardych kryształów naftaliny). Ciekawe jest, że tak uporczywie zatrzymująca olej cerezyna, lub pokrewna jej parafina zawarta w wysokopróżniowych dystylatach lub pozostałościach, oddaje olej stosunkowo łatwo w obecności wystarczającej ilości wspólnie wykrystalizowanej naftaliny. Można się o tem przekonać obserwując zachowanie się mas krystalicznych bez, względnie z dodatkiem naftaliny na płytce z niewypalonej glinki. Powyższe masy parafinowe nawet wystarczająco rozcieńczone, dają na płaszczyźnie płytki owe znane, nie wróżące dobrej przeróbki, powierzchnie. W obecności wystarczającej ilości kryształów naftaliny, otrzymujemy jasne, suche osady.

Jak przedstawiono na schemacie przeróbki, filtraty po oddmuchaniu z nich naftaliny wspólnie z naftą, zagęszczano na oleje smarowe. Gacze zaś poddane rekrystalizacji, celem usunięcia resztek części oleistych, po oddystylowaniu z kotła naftaliny, dawały wysokotopliwą parafinę, dającą się w zwykły sposób rafinować na biały produkt. Otrzymano tym sposobem z wysokopróżniowych dystylatów ropy borysławskiej produkty parafinowe o topliwości do 72°. Mieszanina nafty z naftaliną wracała do obiegu. Wykres na rycinie 5 ilustruje stosunki przy technicznej manipulacji oddmuchiwania naftaliny, względnie jej roztworów zapomocą pary wodnej (oddzielenie dystylatu od wody).

Ilości nafty stosowane celem rozcieńczenia surowca przy powyższym zabiegu odparafinowania były tak znaczne, że po oddystylowaniu ich przy końcu procesu, oleje pozostałości wykazywały niekorzystne punkty zastygania. Oziębiania masy krystalicznej nie można było posunąć zbyt nisko, ze względu na znaczne gęstnienie, które utrudniało pracę. Dodawanie zaś większych ilości np. nafty usuwało wprawdzie trudności natury mechanicznej, miało jednak siłą faktu jako następstwo

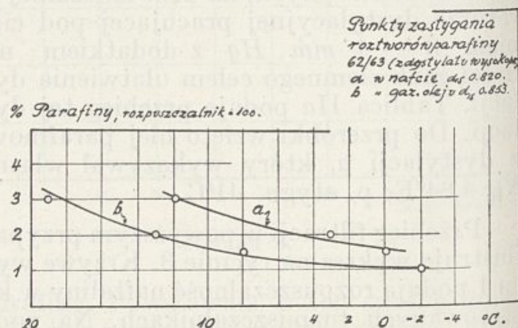


Rycina 5.

złe punkty zastygania. Próbowano też jako rozpuszczalnika oleju gazowego zamiast nafty (wykres na rycinie 6).

Aby usunąć te trudności i zastosować proces do otrzymywania tak pożądanych wówczas olejów smarowych o niskich punktach krzepnięcia, zaczęto szukać środka, który sam będąc złym rozpuszczalnikiem parafiny, rozpuszcza się jeszcze w oleju w wystarczającym stopniu, zniżając lepkość ośrodka i ułatwiając tem samem filtrację (*solvent dilution*).

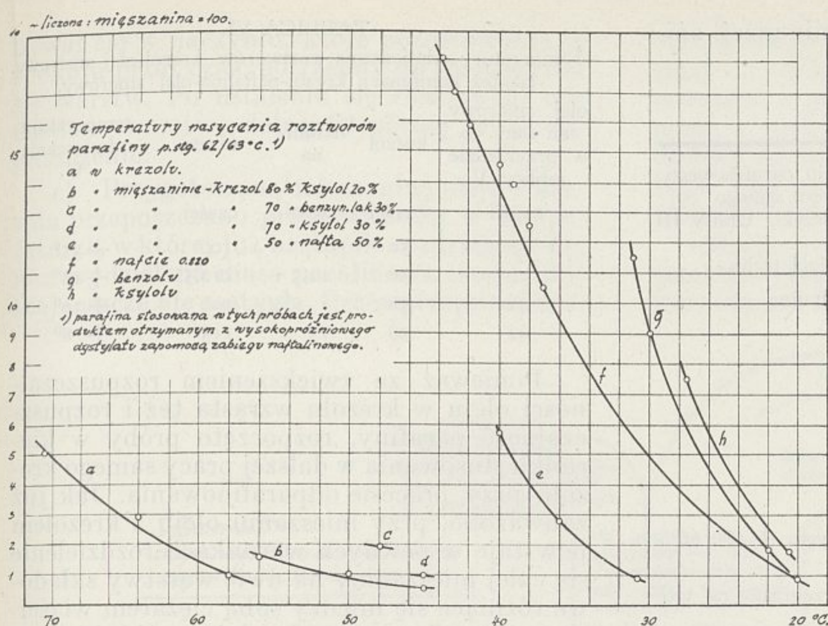
Z pośród wielu wypróbowanych, wybrano



Rycina 6.

---

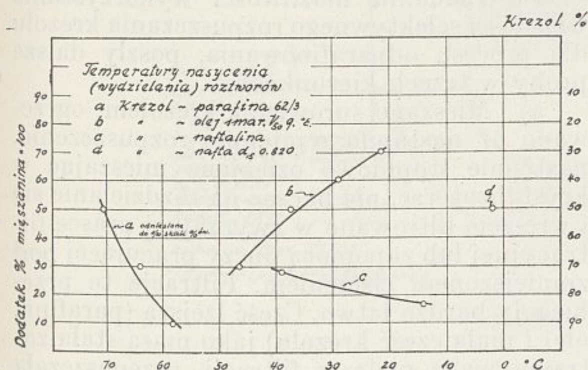
11) Jest jednakże bardzo prawdopodobne, że odpowiednio prowadzona krystalizacja, zwłaszcza przy zastosowaniu ciągłego systemu ruchowego, da produkt zdatny do jednostopniowego sposobu filtracji przy niższych temperaturach.



Rycina 7.

krezol techniczny[12]) a to ze względu na korzystne dla przeróbki własności i stosunkową taniość.

Dodając krezolu zamiast nafty jako rozpuszczalnika, osiągnięto znacznie korzystniejsze punkty zastygania końcowych olejów, usuwając zarazem trudności mechaniczne przy filtracji. Ze względu na małe rozpuszczanie parafiny przez krezol, można stosować dodawanie tego rozpuszczalnika w wydatnej ilości, bez narażania się na otrzymanie złych punktów krzepnięcia olejów zawartych w filtracie. Rycina 7 przedstawia wykres rozpuszczalności parafiny w krezolu, nafcie, jakoteż



Rycina 8.

w kilku innych próbnie stosowanych rozpuszczalnikach i w ich kombinacjach . Na wykresie podanym na rycinie 8 ciekawy jest charakterystyczny kierunek krzywej dla oleju smarowego.

Zastosowanie krezolu w powyższym sensie, daje w rezultacie nawet przy stosunkowo wysokich temperaturach filtracji, dobre punkty zastygania końcowych produktów olejowych. Aby porównać działanie krezolu i nafty jako rozpuszczalników, podajemy na tablicy III*a* i *b* dwa przykłady odparafinowania, przeprowadzone ściśle porównawczo. Materjałem wyjściowym był olej parafinowy II według tablicy II*b*.

Inny przykład odparafinowania zapomocą naftaliny z dodatkiem krezolu przedstawia tablica IV.

Z powyższych przykładów widzimy, że stosując dodatek krezolu, otrzymaliśmy punkty zastygania

TABLICA III.

a).	100 części	olej parafinowy V_{60} 10,60° E. p. stygn. 46°
	60 „	krezol techn.
	64 „	naftalina

razem 224 części zamięszano na ciepło
↓
krystalizacja
↓
prasowanie przy + 23°
↙ ↘
(gacz) filtrat p. stygn. + 18°
↓
oddmuchanie do 340°
↙ ↘
(naftalina krezol) olej pozostałoćć p. stygn. + 18°

b).	100 części	olej parafinowy jak pod *a*
	70 „	nafta
	68 „	naftalina

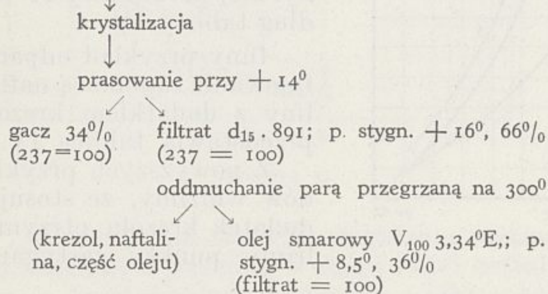
azem 238 części zamieszano na ciepło
↓
krystalizacja
↓
prasowanie przy + 23°
↙ ↘
(gacz) filtrat p. stygn. + 17°
↓
oddmuchanie do 340°
↙ ↘
(naftalina nafta) olej pozostałość p. stygn. + 27°

[12]) Mieszanina o-, p-, m- krezoli. Otrzymywano ze Związku Koksowni, Hajduki Wielkie.

końcowych olejów leżące znacznie niżej, aniżeli temperatura filtracji.

TABLICA IV.

100 części	= 42,4%	oleju parafinowego tego samego co w przykł. tablicy III
77 „	= 32,5%	krezol techn.
60 „	= 25,1%	naftalina
	100,0	



W tym okresie pracy nasunęła się myśl, czy nie możnaby stosować krezolu w powyższym sensie też przy innych technicznych sposobach odparafinowania np. przy wirowaniu i t. p. (np. *Scharpless* z dodatkiem krezolu). W tym wypadku odmieszanie się warstw, następujące przy pracy z krezolem w niższych temperaturach, byłoby niepożądane. Aby tego uniknąć poczęto w próbach stosować krezol z dodatkiem benzolu, ksylolu i t. p. Tablica V podaje przykłady rozpuszczalności tych kombinacyj dla oleju smarowego, w porównaniu do samego krezolu.

Olej smarowy w przykładzie V_{50} 9°E był rafinowanym olejem z ruchu, otrzymanym z ropy borysławskiej (zwyczajna dystylacja, normalny schemat przeróbczy).

TABLICA V.

Temperatury odmieszania roztworów krezol-olej smarowy, jakoteż kombinacyj krezol-benzol-olej smarowy.

olej smarowy V_{50} 9° E.	krezol	benzol	razem	temperatura odmieszania °C.
części	części	części	części	
33	67		100	+ 46°
33	67	15	115	— 1°
55	45		100	+ 30°
55	45	10	110	+ 11°
25	75		100	+ 47°
25	75	12,5	112,5	+ 20°

Doświadczeń w tym kierunku nie kontynuowano. Okazało się przy tej sposobności, że naftalina zwiększa również silnie rozpuszczalności oleju w krezolu i naodwrót co wskazuje tablica VI.

TABLICA VI.

Temperatury odmieszania roztworów krezol-olej smarowy, jakoteż kombinacji krezol-naftalina-olej smarowy.

olej smarowy ten sam co w przykładzie tablicy V	krezol	naftalina	razem	temperatura odmieszania °C.
części	części	części	części	
50	50		100	+ 35°
50	50	12,5	112,5	+ 18°
42	58		100	+ 30°
42	58	15	115	+ 8°

Ponieważ ze zwiększeniem rozpuszczalności oleju w krezolu wzrasta też i rozpuszczalność parafiny, rozpoczęto próby w kierunku stosowania w dalszej pracy samego krezolu przy procesie odparafinowania. Jak już zauważono, przy mieszaniu oleju z krezolem powstaje w pewnych warunkach rozdzielenie się całej mieszaniny na dwie warstwy składowe różniące się między sobą ciężarem właściwym. Parafina z częścią oleju znajduje się w górnej, lżejszej warstwie, zaś odparafinowany olej w dolnej, (krezolowej). Warstwa górna, otrzymana przy działaniu krezolu na olejowy dystylat, jest znacznie jaśniejsza, aniżeli materjał wyjściowy i przedstawia w wypadku oleju parafinowego jasno żółtą parafinową masę. Zjawiska rafinacji zapomocą fenolu były już wówczas znane[13]) i dlatego nie zajmowano się w ciągu tych prac w ścisłem znaczeniu tego słowa rafinacją surowców zapomocą krezolu, jakkolwiek przeprowadzono kilka charakterystycznych prób w tym kierunku. Poniżej opiszemy przygotowanie oleju transformatorowego i cylindrowego zapomocą krezolu. Było też w planie zastosowanie rafinacji krezolowej przy fabrykacji oleju białego.

Po zbadaniu możliwości wykorzystania własności selektywnego rozpuszczania krezolu dla procesu odparafinowania, poszły dalsze próby w trzech kierunkach.

a) Mieszano surowiec z krezolem, ogrzewano aż nastąpiło wzajemne rozpuszczenie, następnie stopniowo oziębiano mieszając w krystalizatorze, nie bacząc na rozdzielanie się i wreszcie filtrowano w zwyczajnej prasce filtracyjnej lub zapomocą nuczy pracującej pod zmniejszonem ciśnieniem. Filtracje te przebiegały bardzo łatwo. Część lżejsza (parafina, olej i mała część krezolu) jako masa stała zatrzymywana podczas filtracji, przepuszczała z dużą łatwością część krezolową (krezol, olej).

b) Mieszano surowiec z krezolem i po rozpuszczeniu na ciepło, oziębiano. Proces od-

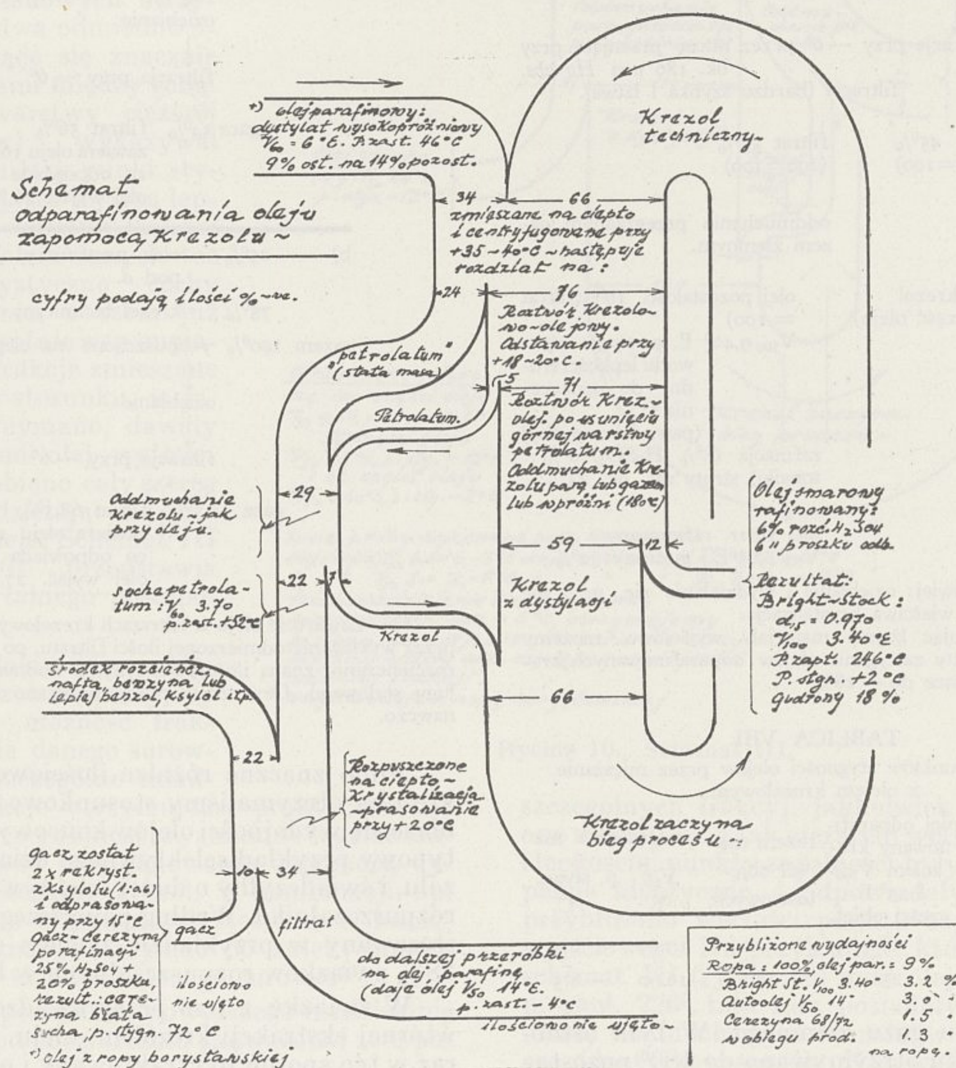
[13]) Kuczyński, patenty polskie: 2695, 3299.
Kuczyński, Przemysł Chem. 7, 155, (1923). Nowy schemat przeróbki ropy.
Kuczyński, Przemysł Chem. 7, 197, (1923). Sprawozdanie z prac laboratorjum naukowo-doświadczalnego państwowej fabryki olejów mineralnych.
Kuczyński, Petroleum, 19, 421 (1923).

bywał się w naczyniu, które pozostawiano w spokoju przez czas, potrzebny do rozdzielenia się warstw. Po ustaleniu się równowagi oddzielano warstwę dolną od górnej przez odpuszczenie.

c) Przygotowaną mieszaninę oleju i krezolu przepuszczano przez wirówkę w temperaturze, w której już nastąpiło rozdzielenie się, lecz wydzielona masa parafinowa (część lżejsza) jeszcze nie zastygła. Prace przeprowadza-

otrzymanego według tablicy VII niechaj posłuży co następuje. Olej końcowy V_{100} 8,05°E mieszano z poszczególnymi olejami otrzymanemi w ruchu z ropy borysławskiej i badano punkty zastygania mieszanin olejowych. Tablica VIII podaje szczegóły doświadczeń dla oleju ruchowego V_{50} 8,40, p. stygn. —4°.

Otrzymywano więc wydatne zniżenie punktów zastygania olejów, co świadczy o daleko idącem odparafinowaniu oleju traktowa-



Rycina 9. Schemat II.

no na wirówce t. zw. gospodarczej (do mleka) po odpowiedniej zmianie elementu wirującego i po przystosowaniu wypływów do odprowadzania mas parafinowych przez wprowadzenie przewodów grzanych parą. W ten sposób pracowano najkorzystniej i najszybciej. Schemat II (rycina 9) wyjaśnia przebieg takiego postępowania.

Podajemy też przykład przebiegu pracy według pierwszego sposobu (tablica VII).

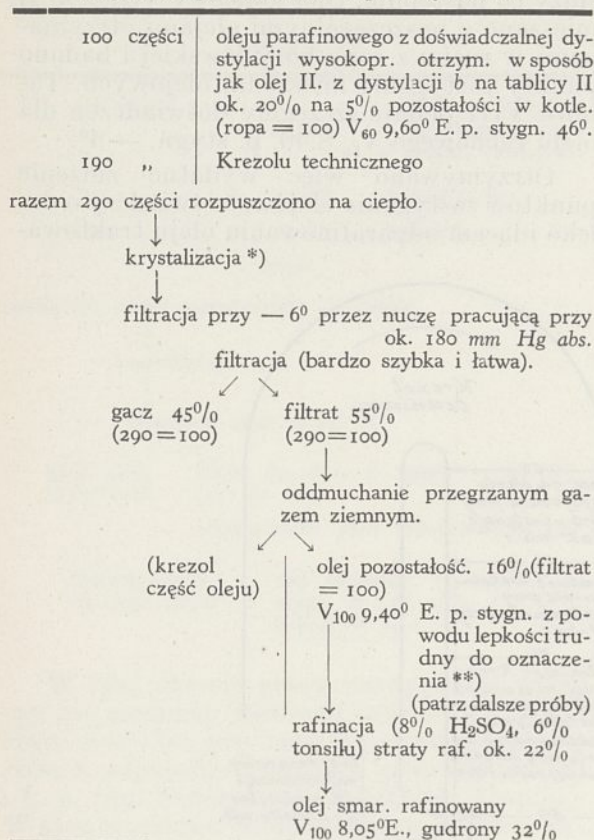
Jako kryterjum usunięcia parafiny z oleju

nego krezolem. Zwracam uwagę na ten ostatni przykład, jako mogący mieć szerokie zastosowanie w przemyśle naftowym. Można w ten sposób zapomocą pewnej ilości oleju krezolowego poprawiać złe punkty stygności olejów ruchowych, otrzymywanych np. z rop takich jak schodnicka i t. p.

Przy wszelkich opisanych tutaj sposobach pracy z krezolem, następowało jako operacja końcowa oddmuchanie krezolu z kotła parą wodną, lub też w próżni z małym dodatkiem

TABLICA VII.

Przykład odparafinowania zapomocą krezolu.



*). właściwiej: oziębianie i wydzielanie się, gdyż nie następuje tutaj właściwa krystalizacja.

**). Stosując lżejsze materjały wyjściowe, możemy stwierdzić punkty zastygania olejów odparafinowanych krezolem, dochodzące do — 18°.

TABLICA VIII.

Obniżanie punktów stygności olejów przez mięszanie z olejem krezolowym

olej z ruchu V_{50} 8,40° E, stygn. — 4° części objętość.	olej odparafinowany krezolem V_{100} 8,05° E. części objęt.	razem części objętościowych	mieszanina ma V_{50} °E	p. stygn. °C.
82	18	100	13.60	— 6.5
75	25	100	16.60	— 8.5

przegrzanego gazu ziemnego. W tym ostatnim wypadku otrzymywano do 180° pozostałości kotłowe wolne zupełnie od krezolu. Tablica IX podaje przebieg dystylacji krezolu technicznego według Englera (krezol, Związek Koksowni-Hajduki).

TABLICA IX.

Dystylacja Englera krezolu technicznego.

początek wrzenia	135°	
do	196°	70%
do	200°	85%
do	215°	suchy punkt.

Celem przekonania się w jaki sposób względnie do jakiego stopnia działa krezol jako rozpuszczalnik selektywny, przeprowadzono dwie porównawcze próby podane w tablicach X *a* i *b*.

TABLICA X.

a) 33% olej parafinowy II. jak w tablicy II b V_{60} 9,60°E, p. stygn. 46°C

66% krezol techniczny

razem 100% rozpuszczono na ciepło

↓

oziębianie

↓

filtracja przy — 6°

gacz 44% | filtrat 56% zawiera oleju 16%*) co odpowiada na olej wyjść. 26,80%

b) 25% olej parafinowy jak pod *a*.

75% krezol techniczny

razem 100% rozpuszczono na ciepło

↓

oziębianie

↓

filtracja przy — 6°

gacz 31,5% | filtrat 68,5% zawiera oleju 10% co odpowiada na olej wyjść. 27,4%

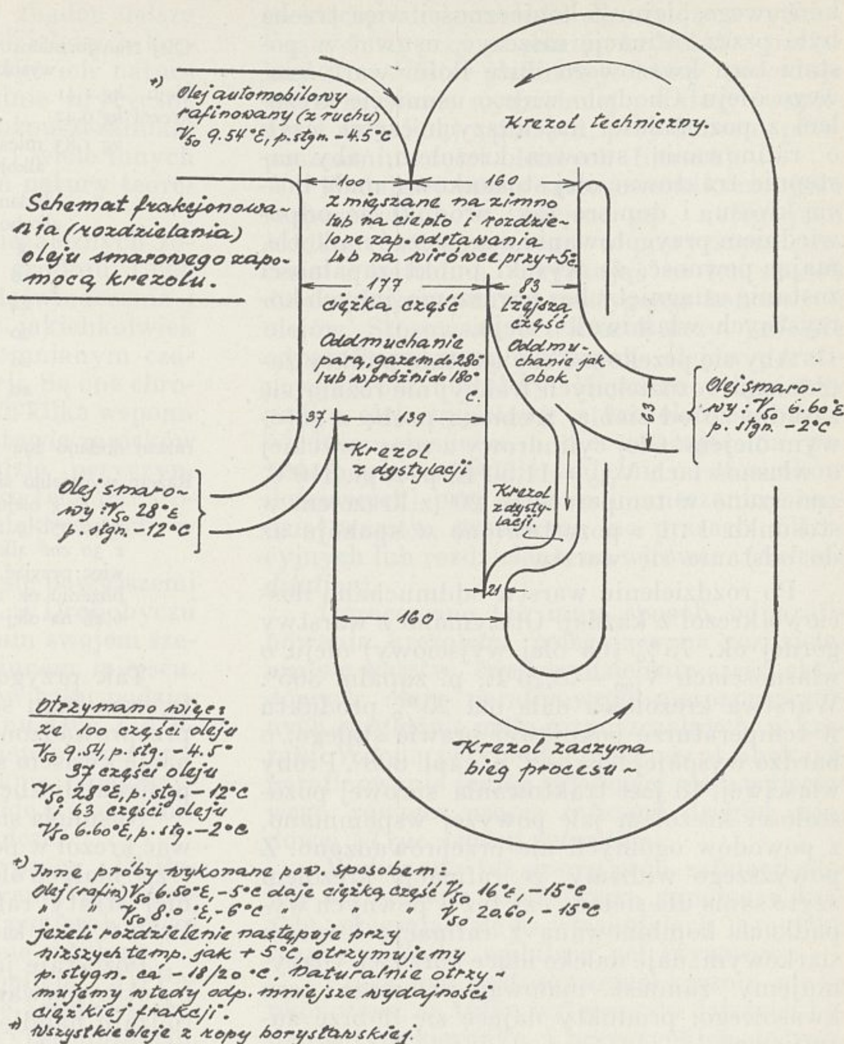
*) Zawartość oleju w filtratach krezolowych oznaczano przez wykłócenie odmierzonej ilości filtratu, po poprzedniem rozcieńczeniu znaną ilością benzyny, z wodnym roztworem ługu sodowego. Oznaczenia przeprowadzano ściśle porównawczo.

Mimo znaczne różnice ilościowe dodatku krezolu, otrzymaliśmy stosunkowo mało różniące się wydajności olejów końcowych. Jestto typowy przykład selektywnego działania krezolu, i świadczyłby o dużej selektywności tego rozpuszczalnika. Według powyższego, olej zastosowany w przykładzie zawiera ok. 26 do 28% związków rozpuszczalnych w krezolu[14]).

W związku z tem przeprowadzono próbę wtórnej ekstrakcji krezolem, oleju który już raz w ten sposób był traktowany i oddzielony od części cięższej (ekstraktu). Chciano się przekonać, ile jeszcze krezol z takiego oleju wyekstrahuje. Ponieważ próba ta dla ogólnych powodów nie wypadła ściśle, nie podamy jej na tem miejscu. Systematycznie przeprowadzone próby w tym kierunku wykazałyby całokształt powyższych zagadnień.

Dalsze próby zastosowania krezolu poprowadzono w kierunku rozdzielania gotowych olejów smarowych otrzymanych w ruchu, na

[14]) Olej zastosowany w schemacie II (rycina 9) posiada tych związków 35,5%. (Znacznie wyższa temperatura rozdzielenia).



Rycina 10. Schemat III.

oleje różniące się od wyjściowego nowemi charakterystycznemi własnościami. Mieszano olej smarowy otrzymany z ropy borysławskiej z pewną ilością krezolu[15]), i po oziębieniu rozdzielano obie płynne składowe zapomocą dekantacji, wirowania lub podobnie. Po oddmuchaniu krezolu z obu składowych otrzymywano dwa odmienne oleje różniące się znacznie własnościami między sobą. Olej z warstwy cięższej (krezolowy) wykazywał znacznie niższy punkt stygności, jakoteż wyższą lepkość. Olej warstwy lżejszej posiadał obok innych też charakterystyczne cechy zrafinowania, o czem już niejednokrotnie wspomniano. Obie frakcje zmieszane ze sobą w stosunku, w jakim je otrzymano, dawały z powrotem olej wyjściowy [6]). Zrobiono cały szereg prób, rozdzielając najrozmaitsze oleje. Schemat III (rycina 10) przedstawia przykład takiego postępowania.

Posiadamy więc — stosując krezol w powyższy sposób — możność frakcjonowania danego surowca na poszczególne składniki. Frakcje otrzymujemy praktycznie bez strat, więc wydajności są znacznie wyższe aniżeli np. przy frakcjonowaniu zapomocą dystylacji. Stosując krezol, w kombinacji np. z alkoholem w rozmaitych stosunkach ilościowych możnaby otrzymać po kolei rozmaite frakcje — składowe danego surowca[17]).

Przy sposobności powyższego rozdzielania olejów zapomocą krezolu zauważono, że u poszczególnych frakcyj, jakkolwiek różniły się one między sobą tak ciężarem właściwym, jak i lepkością, punkty zapalności były prawie zupełnie identyczne, i odpowiadały w dużem przybliżeniu wartości punktu zapłonu oleju wyjściowego. Na przykładzie, który ilustruje schemat III (rycina 10) miał olej wyjściowy p. zapł. 226^0, taki sam posiadały obie składowe, oddmuchane z krezolu w porównawczo identyczny sposób. Nasuwało to możliwości korzystnego zastosowania.

Wychodząc z powyższego, starano się wyzyskać to zjawisko przy wyrobie oleju cylindrowego, z pozostałości wysokopróżniowej ropy bezparafinowej. Schemat przeróbki takiego oleju był następujący. Pozostałość z dystylacji wysokopróżniowej z ropy uryckiej rafinowano w rozcieńczeniu np. naftą, kwasem siarkowym, proszkowano i zagęszczano w kotle celem otrzymania oleju cylindrowego o wyższym punkcie zapalności. Rafinacja pociągała za sobą duże straty. Przy słabszej rafinacji otrzymywano zbyt wysokie lepkości

[15]) Próby przeprowadzano z olejem wyjściowym surowym, jako też z rafinowanym gotowym produktem handlowym.

[16]) Zauważono, że jest obojętne, czy następuje zupełne rozpuszczenie obu części to znaczy oleju i krezolu w wyższej temperaturze, przed oziębianiem mieszaniny celem uzyskania rozdzielenia — czy też miesza się silnie przez pewien czas olej z krezolem w temperaturze np. pokojowej, w której nie następuje jeszcze zupełne rozpuszczenie się. Rezultaty końcowe w obu wypadkach są równe.

[17]) Niepodobna tu nie wspomnieć podobnej pracy; mającej również na celu frakcjonowany rozdział surowca. Autor posługuje się fenolem, który dla osiągnięcia rozmaitych stopni selektywności, był stosowany ze zmienną zawartością wody. R. Vondraček. Die chemische Beschaffenheit des Roheols von Gbely. Petroleum, 1039, (1925).

końcowego oleju. Z konieczności więc trzeba było przez rafinację niszczyć, usuwać w postaci teru kwasowego duże ilości wartościowego oleju. Chodziło więc o usunięcie krezolem z pozostałości najcięższych części, czyli o rafinowanie surowca krezolem, aby następnie traktować olej stosunkowo małą ilością kwasu, i dopiero taki produkt po odpowiedniem przygotowaniu zagęszczać na kotle, mając pewność, że wysoki punkt zapalności zostanie osiągnięty bez naruszenia innych korzystnych właściwości oleju.

Aby się przekonać czy istotnie punkty zapłonienia rozdzielonych frakcyj nie różnią się zasadniczo od siebie, zrobiono próbę z gotowym olejem. Olej cylindrowy z ropy uryckiej o własnościach $V_{100} = 11{,}50^0$E, p. zapł. 310°C, zmieszano w temperaturze 20° z krezolem w stosunku 1 : 1 i pozostawiono w spokoju aż do odstania się warstw.

Po rozdzieleniu warstw oddmuchano ilościowo krezol z każdej. Otrzymano z warstwy górnej ok. 75% (na olej wyjściowy) oleju o własnościach V_{100} — 8,25°E, p. zapaln. 305°. Warstwa krezolowa dała ok. 25% produktu w temperaturze pokojowej prawie stałego, o bardzo wysokiej lepkości, p. zapł. 308°. Próby właściwej, to jest traktowania surowej pozostałości krezolem jak powyżej wspomniano, z powodów ogólnych nie przeprowadzono. Z powyższego widzimy, że rafinacja krezolem czy to sama dla siebie, czy też w pewnych wypadkach kombinowana z rafinacją kwasem siarkowym, daje daleko idące korzyści. Otrzymujemy zamiast małowartościowego teru kwasowego, produkty dające się dobrze zużytkować.

Jeżeli przeszliśmy do zjawisk rafinacji krezolem, nie podobna pominąć milczeniem próby przeprowadzonej wówczas w laboratorjum tejże fabryki. Chodziło mianowicie o otrzymanie z dystylatu ropy uryckiej (dystylacja wysoko-próżniowa) dobrego oleju transformatorowego. Liczne próby przeprowadzone w tem laboratorjum celem otrzymania oleju o dobrej liczbie zesmalania — wykonywane zapomocą odpowiedniej rafinacji, ługowania przed rafinacją i t. p. nie doprowadzały do zamierzonego celu. Najlepsze wyniki dawały liczbę zesmalania 0,17.

Olej transformatorowy dystylat V_{20} 7,84°E, zmieszano z krezolem w stosunku 0,33 części krezolu na jedną część oleju. Przy temperaturze 20°, w której pracowano, nastąpiło całkowite rozpuszczenie się krezolu w oleju. Dodawano następnie porcjami alkoholu etylowego, co powodowało każdorazowe wydzielanie się pewnych ilości ekstraktu krezolowego u dołu rozdzielacza, w którym przeprowadzano doświadczenia. Tablica XI podaje przebieg frakcjonowanego dodawania alkoholu i każdorazowe wydatki ekstraktu.

TABLICA XI.

Olej transformatorowy, dystylat z ropy uryckiej (dystylacja wysokopróżniowa). V_{20} 7,84° E.

oleju *kg* 1,41
krezol *kg* 0,42

kg 1,83 mieszaniny do której dodawano porcjami alkohol etylowy.

dodano alkoholu	wydzieliło się
g	*g*
210	415
24	145
20	125
20	90
20	60
razem dodano 294 *g*	razem wydzieliło się 835

Razem wydzieliło się 835 *g* ekstraktu. Z tej ilości odstało się 85 *g* oleju porwanego mechanicznie. Otrzymaliśmy więc 750 *g*. 20 cm^3 tego ekstraktu po zmieszaniu z 30 cm^3 alkoholu, wydziela 2,5 cm^3 oleju. Możemy więc przyjąć, że w ekstrakcie znajduje się w przybliżeniu ok 12% części oleistych, co daje 90 *g* czyli 6,4% na olej wyjściowy.

Tak przygotowany olej załugowano roztworem ługu sodowego i po usunięciu tegoż przeprowadzono zwyczajną stopniową rafinację kwasem siarkowym (27%). Gotowy olej posiadał liczbę zesmalania 0,14.

Nasunęła się też wtedy myśl, aby zastosować krezol w powyższym sensie do fabrykacji t. zw. białych olejów. Ograniczyłoby to najpewniej straty rafinacyjne w znacznej mierze. Prób w tym kierunku nie wykonano.

Pozostaje jeszcze ogólnie wspomnieć próby otrzymywania wysokotopliwej parafiny w rodzaju handlowej cerezyny z przerabianych zapomocą krezolu wysokopróżniowych dystylatów olejów parafinowych. Zauważono, że masa parafinowa (lżejsza składowa oleju parafinowego rozdzielonego zapomocą krezolu), daje się po rozcieńczeniu np. benzolem lub ksylolem prasować na zwyczajnych prasach filtracyjnych.

Najprawdopodobniej usunięcie środka olejowego o dużych lepkościach, względnie związków które krystalizacji przeszkadzają lub ją utrudniają, powoduje możność zastosowania, filtracji, dla procesu odolejenia tych substancyj parafinowych[18]). Przebieg powyższego procesu podaliśmy przykładowo na schemacie II (rycina 9).

Z opisanych tutaj doświadczeń stosowania krezolu jako rozpuszczalnika selektywnego, widzimy że były one prowadzone tak w kierunku wyzyskania charakterystycznych własności składowej lżejszej (zrafinowanej krezolem), jak też w kierunku otrzymania wartościowych produktów z ekstraktu krezolowego, to ostatnie szczególnie w połączeniu z procesem odparafinowania.

Praca niniejsza nie jest ukończona, wykazuje ona wiele niedociągnięć i braków, które

należałoby uzupełnić. Należy zbadać dalsze własności i zachowanie się rozdzielonych krezolem składników oleju, określić ich naturę chemiczną, opracować dokładnie krytyczne temperatury wydzielania się rozpuszczalnika, wpływ stosunków ilościowych i wiele innych nasuwających się tu zagadnień natury teoretycznej jakoteż technicznej.

Dla powodów od autora niezależnych została praca ta przerwana w grudniu 1929.

Wszystkie opisane tutaj doświadczenia i próby zostały wykonane (bez jakichkolwiek nowszych uzupełnień) w wspomnianym czasokresie w wymienionej rafinerji. Są one chronione patentami[19]). Powyższych kilka wspomnień i uwag spisanych na podstawie zapisków laboratoryjnych, niechaj będzie przyczynkiem do rozwijającej się szybko techniki stosowania rozpuszczalników selektywnych w przemyśle naftowym.

W r. 1933. zainteresowała się powyższemi patentami firma ,,Galicja'' S. A. w Drohobyczu i przeprowadziła w laboratorjum swojem szereg prób, o których może na innem miejscu.

Autor, poczuwa się do obowiązku podziękować na tem miejscu JWPanu Dyr. Goldschlagowi, który wykazał niepomierne zrozumienie, jakoteż zainteresowanie powyższymi problemami, za umożliwienie i ułatwienie przeprowadzenia tych doświadczeń.

Za nieustającą podnietę w pracy, JWPanu Dyr. Dietziusowi, któremu niejednokrotnie zawdzięcza właściwe pokierowanie i niejedną myśl, autor serdecznie dziękuje.

WSzan. Dyrekcji Firmy ,,Galicja'', JWPanu Dr. Burstinowi, za żywe zainteresowanie się w okresie r. 1933 powyżej opisanem, autor wyraża swoje gorące podziękowanie.

Streszczenie

Opisano prace i doświadczenia wykonane w latach 1927/1929. Pierwsza część prac obejmuje próby odparafinowania pozostałości jakoteż dystylatów otrzymanych z ropy borysławskiej na aparaturach dystylacyjnych z zastosowaniem wysokiej próżni.

Jak wiadomo podobne masy parafinowe, nawet w wystarczającym stopniu rozcieńczone np. naftą, nie dają się filtrować na zwyczajnych prasach filtracyjnych dostosowanych do przeróbki ,,normalnego'' oleju parafinowego. Celem umożliwienia filtracji za stosowano dodatek naftaliny technicznej do oleju parafinowego idącego do przeróbki, stwarzając z wydzielających się przy oziębianiu kryształów naftaliny t. zw. filter głębinowy, który powoduje zatrzymywanie wydzielonej parafiny (wspólnie z naftaliną) wprasach, przy dobrem przepuszczaniu części oleistych (filtratu).

W dalszej pracy zastosowano krezol jako rozpuszczalnik w miejsce np. nafty jako środka rozcieńczającego w powyższym procesie z naftaliną, uzyskując w ten sposób daleko lepsze punkty zastygania końcowych olejów. Stosowano też krezol przy procesie odparafinowania powyższych olejów parafinowych bez naftaliny. Mięszano w tym wypadku olej wyjściowy z krezolem w odpowiednim stosunku, i nie zważając na powstający ewentualnie (zależnie od stosunków ilościowych) przy oziębianiu mieszaniny rozdział warstw, prasowano na prasach filtracyjnych lub rozdzielano na wirówce. (*Solvent dilution*).

Opracowano też inny sposób odparafinowania krezolem, polegający na rozdzieleniu się warstw, czyli wydzieleniu części składowych oleju parafinowego nierozpuszczalnych względnie mało rozpuszczalnych, w krezolu. W tym przypadku następował obok odparafinowania jednej składowej oleju wyjściowego, również proces rafinacji drugiej składowej (*True solvent extraction*).

Wykonano też szereg prób rafinacji olejów z rop typu asfaltowego, zapomocą krezolu, opierając się na własnościach jego jako rozpuszczalnika wybitnie sel ktywnego.

Prace nad zastosowaniem krezolu nie są ukończone, są tylko wstępem do dalszych badań w tym kierunku, i przyczynkiem do techniki stosowania rozpuszczalników selektywnych w nowoczesnym przemyśle naftowym.

SUMMARY

A description of researches and experiments performed in 1927/1929 is given. The first part deals with dewaxing of residues and distillates from Borysław crude, obtained using a high vacuum distillation still. Such paraffin stocks even when diluted with solvent naphtha cannot be filtered on the usual filter presses. To make filtration possible naphthalene was added to the warm paraffin oil distillate; on cooling, the naphthalene crystallises out, forming a spongy mass which retains the separated wax.

Cresol was next taken for dilution in place of kerosene in the above process; the lubricating oils so obtained had a lower freezing point. Cresol was also taken for dewaxing without naphthalene, as follows. The oil was mixed with cresol in the appropriate proportion, the mixture was cooled, and separated by filtration or centrifuging (Solvent dilution). Alternatively, the mixture was separated into two layers, of which the lower, dark-coloured one was free from wax, which was present with the refined oil in the upper layer (True solvent extaction).

Some successful experiments were done on the selective extraction of asphalt-basis oils.

[18]) Porównaj: Kuczyński, Przemysł Chem. 7. 197 (1923) Sprawozdanie z prac lab. nauk. dośw. państw. fabr. ol. min.

Kuczyński, Przemysł Chem. 7. 155 (1923). Nowy schemat przeróbki ropy.

Z pracami temi zapoznał się autor w okresie późniejszym, podczas powyżej opisanych prób nie były mu one dostępne.

[19]) Patenty polskie autora: główny, Nr. 16738, kl 23b/2, zgł. 10 listopada 1928, udzielony 17 sierpnia 1932, dodatkowy Nr. 16739, kl 23c/1, zgłoszony 23 czerwca, 1929, udzielony 17 sierpnia 1932.

O nowem urządzeniu kalorymetrycznem

Un nouveau dispositif calorimétrique

Kazimierz KLING i Jerzy PFANHAUSER

Chemiczny Instytut Badawczy. — Dział Analityczny

Komunikat 56

Nadeszło 1 lipca 1934

Z pomiędzy licznych urządzeń kalorymetrycznych, które przyjęły się w przemyśle paliw organicznych, zwłaszcza węgla kopalnego, od kilkudziesięciu lat najpospolitsze jest urządzenie wprowadzone przez Berthelota, znane pod nazwą bomby kalorymetrycznej. Po wprowadzeniu niektórych ulepszeń przez Mahlera i Kroekera, ustalił się typ bomby stosowany powszechnie tak w pracowniach technologicznych, jak fabrycznych i hutniczych.

Mając na terenie Chemicznego Instytutu Badawczego stale do czynienia z masowemi analizami węgla i innych paliw, tak dla celów badawczych, jak również dla przemysłu, zauważyliśmy brak przyrządu chociażby mniej dokładnego, byle nie skomplikowanego, z którego mógłby korzystać nawet mniej wykwalifikowany pracownik.

Celem zadośćuczynienia potrzebie stworzenia takiego przyrządu, próbowaliśmy użyć dawnej zasady kalorymetru lodowego Bunsena, wychodząc z tego założenia, że ominięcie potrzeby oznaczania wartości wodnej kalorymetru, ominięcie potrzeby użycia precyzyjnego i kosztownego termometru i urządzeń mechanicznych do mieszania, wprowadzi już duże uproszczenie do techniki kalorymetrycznej.

Opierając się częściowo na dotychczasowej, choć szczupłej literaturze, odnoszącej się do kalorymetru lodowego[1]), częściowo na własnem doświadczeniu, przekonstruowaliśmy właściwą bombę kalorymetryczną, zmniejszając trzykrotnie jej objętość i nadając specjalnie wydłużony, cylindryczny kształt.

Pomimo tego, że podczas wielomiesięcznej pracy nad tym tematem, udało nam się uzyskać wystarczającą precyzję aparatury i opanować technikę jej używania, przekonaliśmy się, że sama zasada kalorymetru lodowego nie nadaje się do celów szybkiego i wygodnego oznaczania wartości opałowej paliw w przemyśle.

Główną przeszkodą stosowania zasady była wielka powolność ustalania się równowagi termicznej, pozostająca w związku z powolnością przewodzenia ciepła z fazy ciekłej do stałej. Niekorzystnie odbijały się także takie czynniki jak: trudności otrzymywania chemicznie czystego lodu, trudności usuwania pęcherzyków rozpuszczonego powietrza i t. p.[2]).

Nie chcąc rezygnować z postawionego sobie zadania uproszczonego oznaczania ciepła spalania paliw w technice sięgnęliśmy do innej zasady, stosowanej dotychczas w kalorymetrji gazów palnych w formie t. zw. kaloryskopu, który jeden z nas wprowadził do techniki wspólnie z Prof. Dr. H. Strache[3]).

Zasada nowej bomby „kaloryskopowej”[4]) polega na umieszczeniu zmodyfikowanej przez nas bomby kalorymetrycznej w przestrzeni izolowanej próżnią dewarowską. Ciepło spalania paliwa przenosi się przez ścianki bomby do warstwy otaczającego ją gazu (np. powietrza) zawartego w przestrzeni kaloryskopowej, przyczem w myśl prawa Gay-Lussac'a zwyżka prężności gazu w stałej objętości przejawia się podniesieniem się cieczy na manometrze, przyczem gaz zawarty w przestrzeni kaloryskopowej spełnia rolę substancji termometru gazowego.

Zastosowana zasada zgóry wykluczała większą dokładność, nie może zatem rywalizować w żadnym wypadku z dokładnością osiąganą w bombie Berthelota, ma jednak duże zalety i wobec tego w niektórych wypadkach, w laboratorjach przemysłowych może oddać usługi.

W przeciwstawieniu do kalorymetru wodnego Berthelota, w naszym kalorymetrze odpadają takie urządzenia skomplikowane jak: precyzyjny termometr, mieszadło mechaniczne i wodny płaszcz izolujący.

Urządzenie kalorymetryczne składa się

---

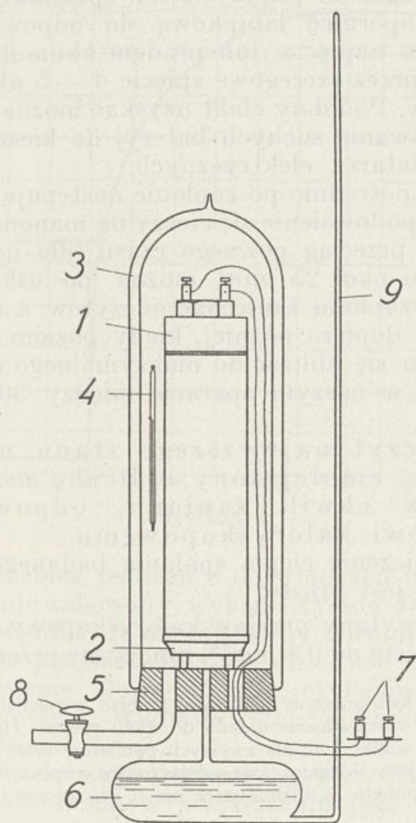
[1]) Krótki referat w tej sprawie p. t. „O nowych modyfikacjach bomby kalorymetrycznej” wygłoszono na III Zjeździe Chemików we Lwowie w dn. 25 czerwca 1933 r.

[2]) Równocześnie Prof. Dr. W. Świętosławski sięgnął do użycia zasady kalorymetru lodowego przy swoich precyzyjnych fizyko-chemicznych pracach nad małemi efektami cieplnemi, przyczem również stwierdził podniesione wyżej właściwości kalorymetru lodowego. Compt. rend. **196**. 1970 (1933). Roczniki chem. **14**, 250 (1934).

[3]) Pat. niem. 312832 z 18 czerwca 1919. — Strache-Lant, Kohlenchemie str. 534.

[4]) Zgłoszono do ochrony patentowej. Aparaturę dostarcza Centrala Dostaw Aparatury Chemicznego Instytutu Badawczego w Warszawie.

(rycina 1 i 2) z bomby kalorymetrycznej *1* kształtu cylindrycznego, wydłużonego, osadzonej na podstawie metalowej *2*, z płaszcza izolacyjnego, posrebrzonego *3* z próżnią Dewar'a, zaopatrzonego w szczelinę przezroczystą do obserwowania temperatury wewnątrz płaszcza na termometrze *4* i z korka z najlepszej para-gumy *5* dokładnie dopasowanego do dolnej części płaszcza[5]). Przez korek ten przechodzą trzy otwory: jeden komunikuje ze zbiornikiem manometru hydrostatycznego *6*, drugi służy do przeprowadzenia przewodów elektrycznych *7* dla uskutecznienia zapłonu w bombie, trzeci łączy się z otoczeniem przy pomocy zgiętej rurki z kranem *8*. Zbiornik manometryczny wydłuża się w kalibrowaną kapilarną rurkę manometryczną *9*[6]). Jako cieczy manometrycznej użyto zabarwionego bromku etylenowego.



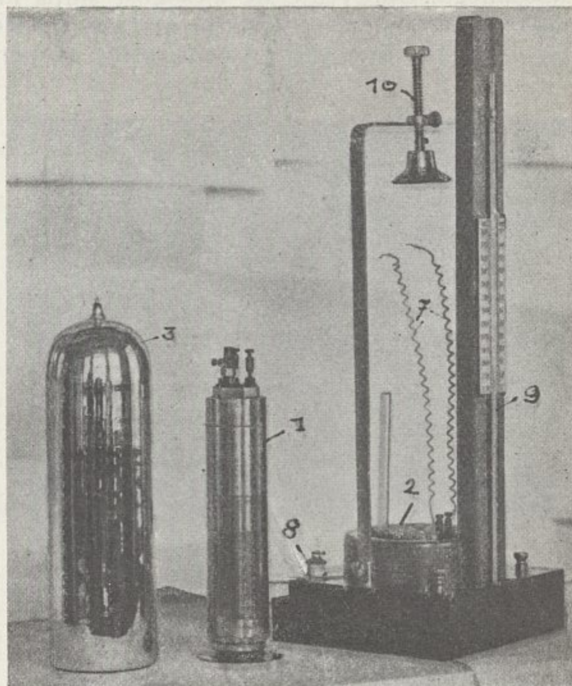
Rycina 1.

Ogólny widok przyrządu przedstawia rycina 3.

Manometr kalibruje się empirycznie, używając jako wzorca termochemicznego standartowego kwasu benzoesowego (6324 *kal*/15°C)[7]) i wyznaczając szereg punktów na skali manometru. Czynność tę wykonuje się jednorazowo dla każdego aparatu.

Poprawkę na stan barometryczny można eliminować, wciskając kurkiem *8* przy pomocy balonika gumowego tyle gazu (powietrza), ile potrzeba do uzyskania stałego początkowego ciśnienia, najwygodniej normalnego, wysokości 760 *mm Hg* przy 0°.

Poprawkę na temperaturę uwzględnić można podług tablic, po odczytaniu temperatury wewnątrz płaszcza termometru *4*.



Rycina 2.

Przebieg oznaczania ciepła spalania w nowym kalorymetrze jest następujący:

Odważone 0,5 *g* (dokładnie) paliwa wsypuje się do uprzednio zważonego woreczka kolodjonowego (ciężar woreczka nie powinien przekraczać 15 *mg*), przewiązuje drucikiem platynowym (∅ 0,03 — 0,05 *mm*) i umocowuje na oczyszczonych końcówkach biegunów bomby kaloryskopowej. (Końcówki biegunów najlepiej dają się oczyścić przez pocieranie delikatnym papierem szmerglowym. W razie zaniedbania po każdym pomiarze tej czynności — mogą się łatwo zdarzyć trudności z wywołaniem zapłonu). Po dokręceniu nakrywy bomby i naładowaniu tlenem (20 *atm*) umieszcza się bombę w pochwie metalowej, znajdującej się w płaszczu blaszanym z wodą nastawioną na określoną temperaturę (np. + 15°); bezpośrednio potem wsuwa się do naczynia Dewar'a dopasowany cylinder z blachy cynkowej, napełniony wodą o tej samej temperaturze co w płaszczu (a więc + 15°)

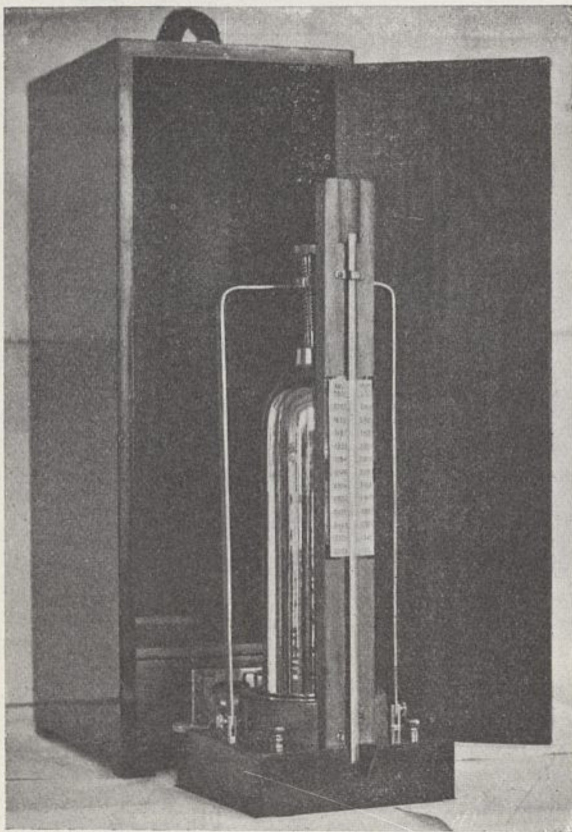
[5]) Zastosowanie korka szklanego, izolowanego również próżnią dewarowską podniosłoby zdolność izolacyjną, a tem samem dokładność wyników. Prace w tym kierunku są w toku.

[6]) Wobec kapilarności rurki manometrycznej poprawkę na zmianę objętości przestrzeni gazowej celowo zaniedbuje się.

[7]) 6319 kal_{15} dla kwasu ważonego w próżni.

i pozostawia do wyrównania temperatur. Po wyrównaniu temperatur wyjmuje się bombę, wyciera irchą, umieszcza (trzymając przez irchę) na podstawie kaloryskopu, utwierdza druty przewodzące prąd zapłonowy, nakrywa naczyniem Dewar'a (którego brzegi poprzednio nasmarowano zlekka gliceryną), wciska śrubowym skrętem aż do podstawy drewnianej, co warunkuje stałą objętość gazowej przestrzeni kaloryskopowej i przyśrubowuje od góry strzemiączkiem *10*, porównaj rycinę 2.

Przystępuje się do obserwowania okresu wstępnego. Odczytuje się wysokość słupa na manometrze w *mm* (dziesiętne *mm* szacuje się na oko) uruchomiając równocześnie stoper.



Rycina 3.

Odczyty uskutecznia się w równych odstępach czasu (np. co 3 *min*). Czas potrzebny do dostatecznego wyrównania temperatury w kaloryskopie wynosi kilka minut — jest on tem krótszy, im bardziej temperatura bomby i naczynia dewarowskiego są bliskie temperatury otoczenia; (z tego też względu pomieszczenie, w którem odbywa się pomiar, powinno wykazywać o ile możności stałą temperaturę).

Po odczytaniu stanu barometru i temperatury pokojowej wylicza się różnicę *mm* Hg, brakujących do 760 *mm* 0^0 i przerachowuje się ją na *mm* bromku etylenowego (d dla Hg = 13,55; d dla $(CH_2)_2Br_2$ = 2,18); znalezioną wysokość uważa się za punkt wyjściowy pomiaru[8]).

Po odczekaniu 1—2 *min* wywołuje się eksplozję w bombie przez równoczesne, krótkotrwałe przyciśnięcie stopera i guziczka kontaktowego, od prądu z sieci, sprowadzonego przez opornicę lampkową do odpowiednio niskiego napięcia, lub prądem akumulatorowym, przez szeregowe spięcie 4—5 akumulatorów. Podobny efekt uzyskać można przez zastosowanie suchych bateryj do kieszonkowych latarek elektrycznych.

Bezpośrednio po zapłonie następuje gwałtowne podniesienie się cieczy na manometrze. Na przeciąg pewnego czasu (dla naszego aparatu okoł 25 *min*) można, po uskutecznieniu zapłonu zaniechać odczytów, a rozpocząć je dopiero później, kiedy poziom cieczy zaczyna się zbliżać do maksymalnego wzniesienia (w naszym aparacie między 30 a 35 *min*).

Odczyt najwyższego stanu manometru, zmniejszony o liczbę *mm* cieczy w chwili zapłonu, odpowiada efektowi kaloryskopowemu.

Obliczenie ciepła spalania badanego materjału jest proste:

Odczytany przejaw kaloryskopowy (z dokładnością do 0,1 *mm*)[9]) mnoży się przez stałą

[8]) Doświadczenie wykazało, że błąd wynikający z zaniechania sprowadzania układu do stanu 760 *mm Hg* o^0 nie jest zbyt wielki, i że dla zwykłych pomiarów może nie być uwzględniany. W takim razie pomiar można rozpoczynać z dowolnego punktu na manometrze np. 0, 10, 20 *mm* i t. p.

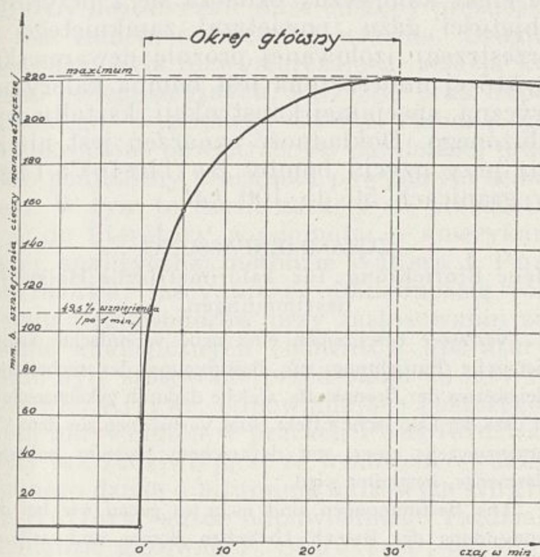
[9]) Skorygowany ewentualnie poprawką wynikającą z prowadzenia doświadczenia w innej temperaturze niż 15^0 według następującej tablicy:

Tablica korekcyjna poprawki ciśnienia słupa bromku etylenowego w granicach od 12 do 22°

°C	*mm* bież. bromku etylowego												
	150,9	160,0	170,0	180,0	190,0	200,0	210,0	220,0	230,0	240,0	250,0	260,0	270,0
12	+ 1,6	+ 1,8	+ 1,9	+ 2,0	+ 2,1	+ 2,2	+ 2,3	+ 2,4	+ 2,5	+ 2,7	+ 2,7	+ 2,9	+ 2,9
13	+ 1,1	+ 1,2	+ 1,2	+ 1,4	+ 1,4	+ 1,4	+ 1,6	+ 1,6	+ 1,7	+ 1,8	+ 1,9	+ 1,9	+ 1,9
14	+ 0,5	+ 0,6	+ 0,7	+ 0,7	+ 0,7	+ 0,7	+ 0,8	+ 0,8	+ 0,9	+ 0,8	+ 0,9	+ 0,9	+ 0,9
15	+ 0,0	+ 0,0	+ 0,0	+ 0,0	+ 0,0	+ 0,0	+ 0,0	+ 0,0	+ 0,0	+ 0,0	+ 0,0	+ 0,0	+ 0,0
16	— 0,6	— 0,6	— 0,6	— 0,7	— 0,7	— 0,7	— 0,8	— 0,8	— 0,8	— 0,8	— 0,9	— 1,0	— 1,0
17	— 1,1	— 1,2	— 1,2	— 1,3	— 1,4	— 1,4	— 1,4	— 1,6	— 1,6	— 1,7	— 1,8	— 1,9	— 2,0
18	— 1,7	— 1,8	— 1,8	— 2,0	— 2,1	— 2,1	— 2,2	— 2,4	— 2,5	— 2,6	— 2,7	— 2,8	— 3,0
19	— 2,3	— 2,4	— 2,5	— 2,6	— 2,8	— 2,9	— 3,0	— 3,2	— 3,3	— 3,5	— 3,6	— 3,8	— 3,9
20	— 2,8	— 2,9	— 3,1	— 3,2	— 3,5	— 3,6	— 3,8	— 4,0	— 4,2	— 4,3	— 4,5	— 4,7	— 4,9
21	— 3,3	— 3,5	— 3,7	— 3,9	— 4,2	— 4,4	— 4,6	— 4,8	— 5,1	— 5,2	— 5,5	— 5,7	— 5,9
22	— 3,9	— 4,1	— 4,4	— 4,6	— 4,9	— 5,1	— 5,4	— 5,6	— 5,9	— 6,1	— 6,4	— 6,7	— 7,0

kaloryskopu. Stała kaloryskopu jest to ilość kaloryj, odpowiadających 1 *mm* wzniesienia cieczy manometru, przy nawadze 0,5 *g* substancji i temp. 15°. Od uzyskanej wielkości należy odjąć poprawkę na ciepło powstałe ze spalenia woreczka kolodjonowego (ciepło spalania kolodjum = = 2500 *kal*). W ten sposób uzyskana wielkość pomnożona przez 2 daje ciepło spalania badanego materjału w 15°.

Stałą kaloryskopu wyznacza się przy pomocy wzorcowego kwasu benzoesowego, przyczem bierze się pod uwagę ciśnienie barometryczne (*b*), temperaturę pokojową (*t*), poprawkę w *mm* bromku etylenowego (760—*b*) i poprawkę na ciepło spalania woreczka kolodjonowego.



Rycina 4.

Przebieg jednego z doświadczeń w czasie ilustruje załączony wykres (rycina 4), z którego wynika, że okres główny trwał 31,5 *min* i że po pierwszej minucie od chwili zapłonu, wzniesienie słupa bromku etylenowego na manometrze wyniosło 49,5% całkowitego wzniesienia.

W celu wypróbowania sprawności aparatu i określenia w przybliżeniu jego dokładności, przeprowadzono na nim szereg oznaczeń ciepła spalania z różnemi typami węgli polskich, których ciepło spalania ustalono przy pomocy bomby kalorymetrycznej. Do prób użyto pięć różnych gatunków węgla z zagłębia polskiego. Uzyskano następujące wyniki, zamieszczone w tablicach I — V.

Stała kaloryskopu użytego do oznaczeń wynosiła 14,52 *kal*.

Z przytoczonych wyżej dat eksperymentalnych w aparacie dotychczasowej konstrukcji wynika, że różnice pomiędzy najwyższemi i najniższemi datami dochodzą do kilkudziesięciu kaloryj, tak, że charakterystyka

TABLICA I.

Węgiel A (groszek, o zawartości 8,4% popiołu).

L. p.	Średnie ciepło spalania oznaczone w bombie Berthelot'a *kal*	Bromek etylenowy na manometrze w *mm*	Ciepło spalania oznaczone w bombie kaloryskopowej *kal*	Różnica w kalorjach
1	6557	226,6	6536	— 21
2		228,6	6596	+ 39
3		228,3	6583	+ 26
4		226,8	6538	— 19
5		228,5	6594	+ 37
6		227,6	6543	— 14
7		227,1	6547	— 10
8		225,8	6538	— 19
9		226,3	6531	— 26
10		228,1	6570	+ 13
11		228,4	6588	+ 31
średnio	6557		6560	

TABLICA II.

Węgiel B (gruby, o zawartości 4,0% popiołu).

L. p.	Średnie ciepło spalania oznaczone w bombie Berthelot'a *kal*	Bromek etylenowy na manometrze w *mm*	Ciepło spalania oznaczone w bombie kaloryskopowej *kal*	Różnica w kalorjach
1	6996	240,6	6939	— 57
2		242,2	6984	— 12
3		241,2	6956	— 40
4		240,7	6941	— 55
średnio	6996		6955	

TABLICA III.

Węgiel C (groszek, o zawartości 7,9% popiołu).

L. p.	Średnie ciepło spalania oznaczone w bombie Berthelot'a *kal*	Bromek etylenowy na manometrze w *mm*	Ciepło spalania oznaczone w bombie kaloryskopowej *kal*	Różnica w kalorjach
1	6893	242,7	6984	+ 91
2		241,3	6948	+ 55
3		241,2	6929	+ 36
4		242,2	6976	+ 83
5		241,7	6960	+ 67
6		241,0	6902	+ 9
średnio	6893		6950	

TABLICA IV.

Węgiel D (o zawartości 3,8% popiołu).

L. p.	Średnie ciepło spalania oznaczone w bombie Berthelot'a *kal*	Bromek etylenowy na manometrze w *mm*	Ciepło spalania oznaczone w bombie kaloryskopowej *kal*	Różnica w kalorjach
1	7503	260,7	7514	+ 11
2		258,2	7453	— 50
3		257,2	7418	— 85
4		258,1	7449	— 54
5		258,4	7451	— 52
6		260,5	7512	+ 9
7		258,7	7490	— 13
8		259,2	7483	— 20
średnio	7503		7471	

TABLICA V.

Węgiel E (o zawartości 4,0% popiołu).

L. p.	Średnie ciepło spalania oznaczone w bombie Berthelot'a *kal*	Bromek etylenowy na manometrze w *mm*	Ciepło spalania oznaczone w bombie kaloryskopowej *kal*	Różnica w kalorjach
1	7434	258,1	7438	+ 4
2		256,2	7389	+45
3		255,7	7379	+55
4		256,2	7384	+50
5		256,1	7381	+53
6		256,9	7406	—28
7		259,1	7478	+44
8		256,3	7401	—33
9		257,7	7432	— 2
10		257,2	7427	— 7
11		259,3	7476	+42
12		260,0	7492	+58
13		258,2	7444	+10
średnio	7434		7425	

paliwa w granicach stu kaloryj jest ścisła, co w wielu wypadkach, zwłaszcza dla oceny handlowej jest przydatne.

Jak widać z tego, bomba kaloryskopowa pod względem dokładności w żadnym wypadku nie może dorównać bombie kalorymetrycznej Berthelot'a.

Szereg jednak na wstępie artykułu podniesionych zalet aparatu, powodujących znaczne uproszczenie manipulacji i sposobu wyliczania wyników w porównaniu do bomby Berthelot'a, umożliwia oddanie aparatu do rąk mniej wykwalifikowanego pracownika, a temsamem może w laboratorjach technicznych oddać usługi.

Do zalet aparatu zaliczyć też należy i tę okoliczność, że po uskutecznieniu zapłonu, pracownik może w ciągu około 25 minut wykonywać inne czynności, bez potrzeby pilnowania aparatury.

Z opisu aparatury wynika, że większą dokładność oznaczeń możnaby uzyskać przez sporządzenie korka szklanego *5* z próżnią dewarowską, czemu narazie stoi na przeszkodzie trudność techniczna taniego sporządzenia takiego zamknięcia.

Streszczenie.

Autorzy opisują nowe, uproszczone urządzenie kalorymetryczne do technicznego określania ciepła spalania, polegające na tem, że efekt kaloryczny oznacza się z przyrostu objętości gazu (powietrza) zamkniętego w przestrzeni izolowanej próżnią dewarowską, w której umieszczona jest bomba kalorymetryczna, specjalnej konstrukcji, kształtu wydłużonego. Dokładność oznaczeń jest niższa niż przy użyciu bomby Berthelot'a i leży w granicach 50 do 100 *kal.*

ZUSAMMENFASSUNG.

Neue Einrichtung für kalorimetrische Heizwertbestimmungen.

Verfasser beschreiben eine neue vereinfachte kalorimetrische Einrichtung zur Bestimmung des technischen Heizwertes der Brennstoffe, welche dadurch gekennzeichnet ist dass der kalorische Effekt beim Verbrennen aus dem Volumenzuwachs einer, mit devarschem Vacuum isolierten Gasmenge, bestimmt wird.

Die Bestimmungen sind nicht so genau wie bei der Anwendung der Berthelot'schen Bombe und variieren innerhalb 50 bis 100 Kalorien.

Badania chemiczne gazów ziemnych IV[1]. O frakcjonowaniu mieszanin niskowrzących węglowodorów skroplonego gazu ziemnego

Études chimiques des gaz naturels IV. Fractionnement des mélanges d'hydrocarbures à bas point d'ebullition contenus dans le gaz naturel liquéfié

KAZIMIERZ KLING i BONIFACY WIĘCŁAWEK

Zakład Chemji Ogólnej Politechniki Warszawskiej

Nadeszło 1 czerwca 1934

Wstęp.

Jeszcze w roku 1920 podjął jeden z nas myśl izolowania indywiduów węglowodorowych, drogą dystylacji frakcjonowanej, z gazoliny otrzymywanej z polskich gazów ziemnych, będąc przekonanym, że temat musi się powieść, zwłaszcza, o ile się sięgnie do niskich członów szeregu homologicznego i zastosuje konstrukcję aparatury, odpowiednią do użycia niskich temperatur.

Przez dłuższy okres czasu próbowano podówczas pokonać trudności eksperymentalne tego zagadnienia[2]). Mimo dużych wysiłków nie udało się wówczas rozwiązać pomyślnie

[1]) Cz. I. K. Kling i Z. Dobijanka; Metan **2**, 25, 37, 49, (1918). Cz. II. K. Kling i L. Suchowiak, Przemysł Chem., **11**, 209, (1927). Cz. III. K. Kling, E. Beckówna i K. Kirschbaum; Przemysł Chem., **16**, 97, (1932).

[2]) Wspólnie z dr. Lechem Suchowiakiem na terenie II Instytutu Chemicznego Uniwersytetu Jana Kazimierza we Lwowie.

postawionego zadania, jakkolwiek zasada i konstrukcja ówczesnej aparatury nie odbiegała w swej istocie od obecnej, która jak zobaczymy doprowadziła nas do pomyślnego wyniku. Lekkie zaś przegięcia krzywych dystylacyj już wówczas wskazywały, że szliśmy w dobrym kierunku. Patrząc dzisiaj wstecz na ówczesne nieudałe doświadczenia, widzimy że są tego trzy powody. Po pierwsze ówczesna gazolina, otrzymywana głównie metodą kompresyjną nie zawierała większych ilości tak niskich członów szeregu homologicznego, jak obecny gazol, czy eteryna, wprowadzone znacznie później na nasz rynek handlowy. Szanse zaś izolowania indywiduów były tem większe, im niższych dotyczyły członów szeregu, ponieważ między tymi członami były dostatecznie duże odstępy prężności, a tem samem temperatur wrzenia. Drugim powodem była niewystarczająca izolacja kolumn deflegmacyjnych, i trzecim brak odpowiedniego, wygodnego środka chłodzącego, jak skroplone powietrze. Po paroletniej przerwie podjęliśmy prace nad powyższym tematem. W tym to czasie zaczęły się przedostawać do literatury wiadomości o amerykańskiej, analitycznej metodzie Waltera J. Podbielniaka, fascynującej dokładnością rozdziału węglowodorów przy zastosowaniu zupełnie analogicznych elementów aparatury, jakie były stosowane przed około 13 laty we Lwowie. Krzywe, odpowiadające poszczególnym indywiduom w pracach Podbielniaka były tak zadziwiające, że w nowem wydaniu znanego dzieła o bituminie naftowym Englera-Höffera, autor odpowiedniego rozdziału o analizie gazowej, P. Schuftan[3]) decyduje się na zamieszczenie uwagi o metodzie Waltera Podbielniaka, gdzie wprost poddaje w wątpliwość dokładność krzywych wrzenia węglowodorów załączonych w pracach amerykańskiego autora.

Wyniknie jednak tak z naszych prac, jak i z szeregu prac podobnych[4]), że metoda wprowadzona po raz pierwszy przez W. J. Podbielniaka umożliwia istotnie przy jednorazowej, precyzyjnej dystylacji rozdział mieszanin szeregu węglowodorów z dokładnością techniczną.

Zaznajomiwszy się bliżej ze szczegółami pracy W. J. Podbielniaka, zauważyliśmy że w aparaturze naszej spotykamy te same elementy, co w pracy amerykańskiej, z tą tylko różnicą, że intensywność izolacji kolumny frakcyjnej została u Podbielniaka wzmożona przez zastosowanie płaszcza próżniowego. Z doświadczeń naszych okazało się, że szczegóły wypełnienia kolumny Podbielniaka, dymensjonowanie jej, stosowanie termopar do wygodnego śledzenia temperatur procesu, mają dla sprawy rozdziału mieszanin węglowodorowych raczej drugorzędne znaczenie i mogą tylko wpływać na polepszenie wymiarów jednorazowej dystylacji. Gdyśmy bowiem, nie wzorując się zupełnie na aparaturze Podbielniaka, a tylko na naszych doświadczeniach, zmienili izolację kolumny, uzyskaliśmy krzywe dystylacyj preparatywnych zbliżone do analogicznych krzywych Podbielniaka.

Preparatywne izolowanie indywiduów.

Opis aparatury.

Założeniem naszej pracy była przedewszystkiem możność otrzymywania technicznie czystych indywiduów, celem korzystania z nich przy innych pracach, wymagających tych indywiduów. Zagadnienie analityczne było narazie dla nas drugorzędne.

Korzystając z doświadczeń z przed kilkunastu lat skonstruowaliśmy kolumnę deflegmacyjną z górnem chłodzeniem, wypełnioną pierścieniami Raschiga ze srebrnej blachy, wychodząc z kilkulitrowych porcyj tak zwanego gazolu, preparatu handlowego otrzymywanego z borysławskich gazów ziemnych, a będącego mieszaniną szeregu niskowrzących węglowodorów głównie propanu i butanów, w kolbie opatrzonej grzejką elektryczną wewnętrzną, śledząc temperatury frakcji przy pomocy termopar z czułym miliwoltomierzem.

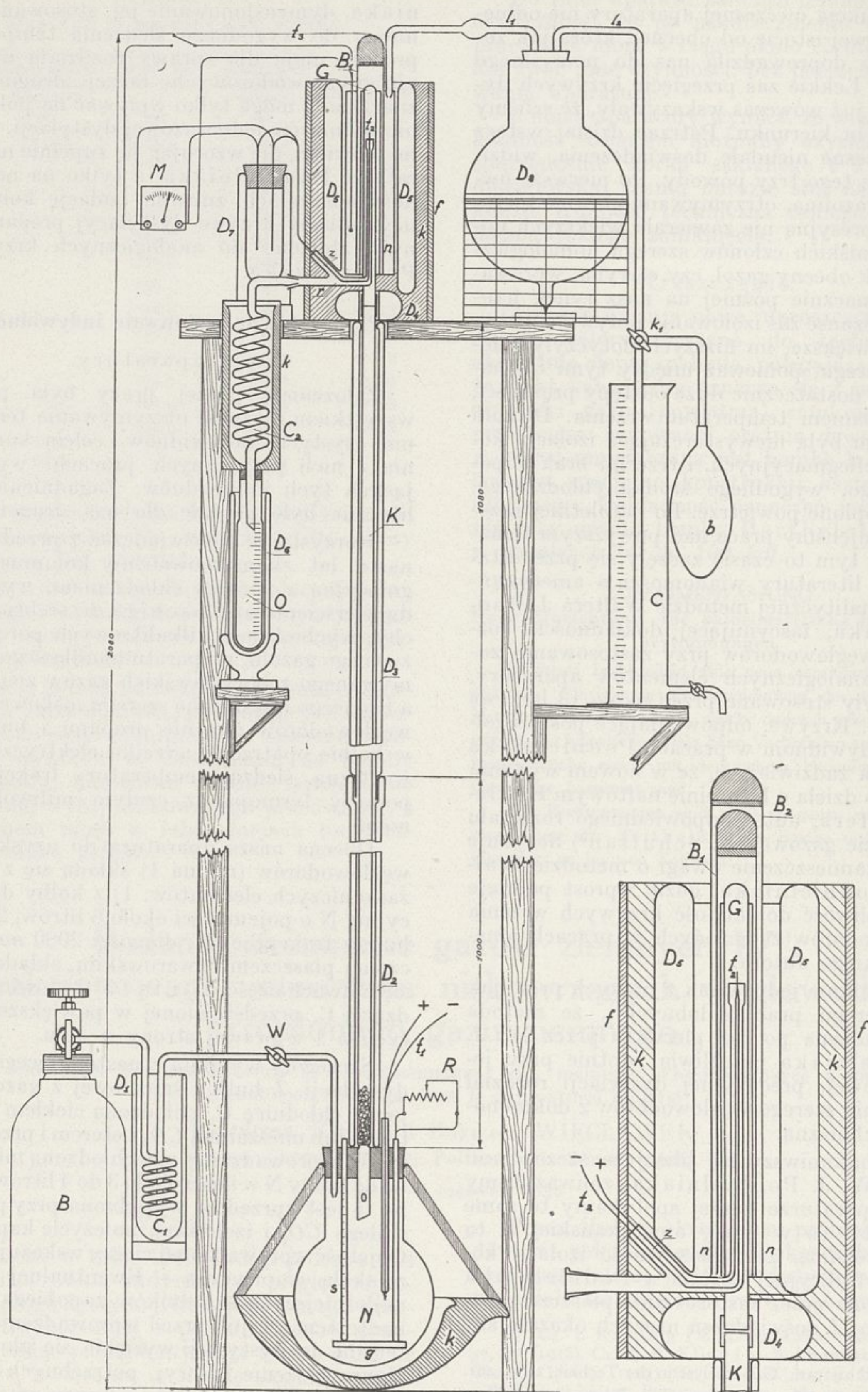
Obecna nasza aparatura do uzyskiwania węglowodorów (rycina 1) składa się z trzech zasadniczych elementów: 1) z kolby dystylacyjnej N o pojemności około 6 litrów, 2) z kolumny frakcyjnej K, długości 2080 *mm*, otoczonej płaszczem dewarowskim, składającym się z dwóch części D_2 i D_3 i 3) z głowicy chłodzącej C, przedstawionej w powiększeniu na rycinie 1 z prawej strony u dołu.

Szczegóły wynikną z następującego opisu dystylacji. Z butli ciśnieniowej z gazolem B przez chłodnicę C_1 chłodzoną ciekłem powietrzem lub mieszaniną CO_2 z eterem i przez wentyl W wprowadzamy przechłodzoną mieszaninę do kolby N w ilości około 3 do 4 litrów. Kolba ta jest uprzednio wyziębiona przy pomocy stałego CO_2 i izolowana należycie kapokiem. Objętość wprowadzonej cieczy wskazuje rurka ze skalą empiryczną *s*. Ewentualnej utracie najlotniejszych składników zapobiega się ponadto tem, że już przed wprowadzeniem materjału do dystylacji wyziębia się głowicę G. Doprowadzenie kaloryj, potrzebnych do dystylacji odbywa się przy pomocy grzejki wewnętrznej, miedzianej *g*, prądem mierzonym amperometrem i dającym się regulować opor-

[3]) Schuftan, Gas-Analyse in der Technik, 1931, 291.

[4]) W. E. Mac Gillvray. The Preparation of Pure Ethane, Methane and the Analysis of Their Mixtures.

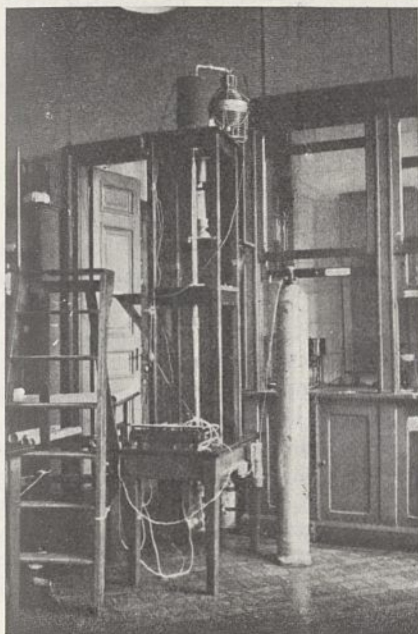
R. A. J. Bosschart. Inverted Fractional-Distillation Analysis, Ind. Eng. Chem. An. Ed. 6, 29 (1934).



t_3
t_1
t_4
G
B_1
t_2
D_5
D_5
f
k
M
D_7
D_8
z
n
r
D_4
k_1
k
C_2
K
b
D_6
C
O
1080
2080
D_3
B_2
B_1
G
D_5
D_5
f
f
k
k
1000
D_2
+ −
t_1
W
R
D_1
B
C_1
s
N
g
k
− +
t_2
z
n
n
D_4
K

Rycina 1.

nicą R. Temperaturę cieczy można mierzyć termoparą t_1. Pary mieszaniny wznoszą się przez szklaną kolumnę K, średnicy 13,5 *mm*, wypełnioną pierścieniami Raschiga 6×6 *mm*, z blachy srebrnej, o grubości 0,06 *mm* i skraplają się w zupełności w głowicy G, przesadnie schłodzonej odpowiednim środkiem ziębiącym z naczynia Dewara D_8, lewarkiem l_1. Koniec górnej części kolumny jest zalutowany. Na długości 25 *cm* ta część kolumny otoczona jest naczyniem *n*, metalowem, z folji miedzianej grubości 0,2 *mm*, polerowanej, o podwójnych ścianach, przeznaczonem na środek ziębiący. Przedostanie się

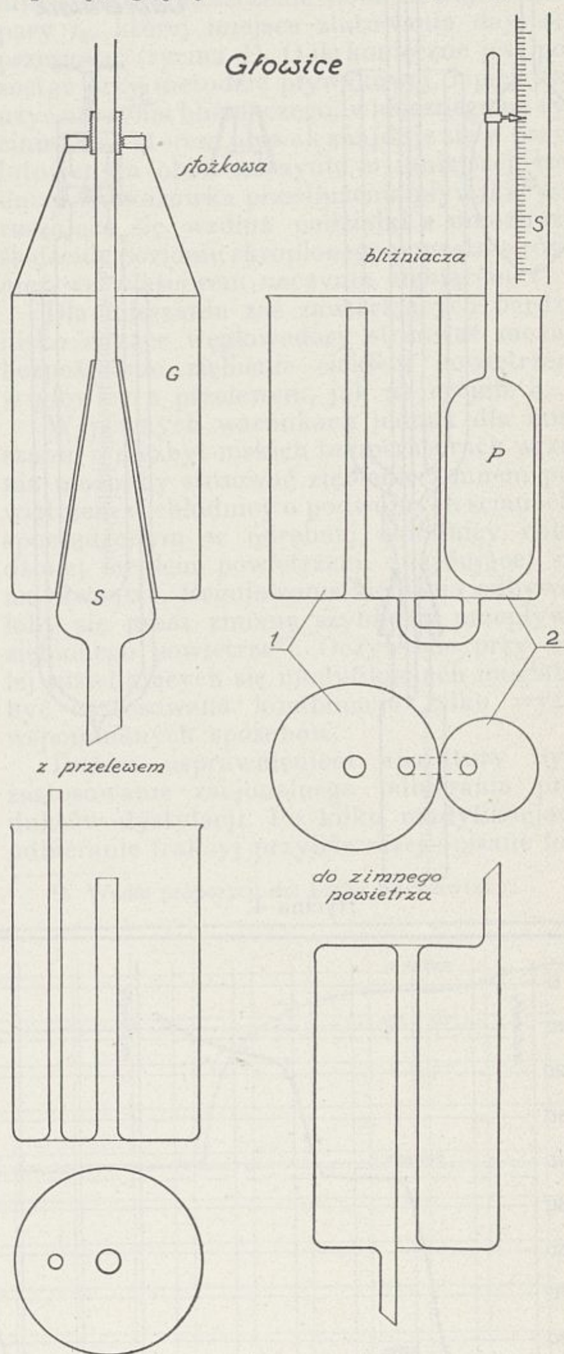


Rycina 2.

par dystylatu do chłodnicy i odbieralników umożliwia boczna rurka *r*, wtopiona w górną część kolumny. Przez tę rurkę, przy pomocy bocznego odgałęzienia *z*, wsunięta jest termopara z izolowanych drutów miedź-konstantan t_2, tak że miejsce zlutowania jej przypada na górny koniec odprowadzającej parę rurki *r*. Drugie końce termopary umieszczone są w lodzie w naczyniu Dewara D_7. Należytą izolację naczynia *n* uzyskuje się płaszczem dewarowskim D_5 i podstawą z dewarowskiego naczynia D_4. Izolację dopełniają warstwy kapoku *k*, pudło metalowe i wojłok *f*.

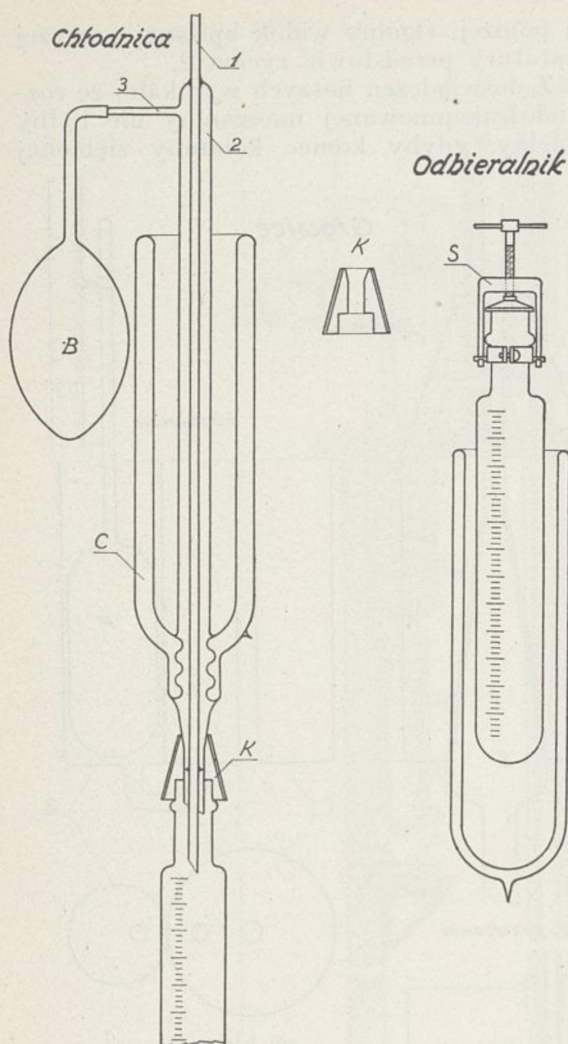
Pary odpowiednich frakcyj skraplają się w przesadnie wyziębionej chłodnicy C_2 do odpowiednich odbieralników metalowych lub szklanych O, ziębionych w naczyniu dewarowskiem D_6. Widoczne na rycinie 1 elementy B_1 i B_2, posiadające znaczenie zasadnicze dla pomyślnego wyniku dystylacji, omówione będą poniżej. Ogólny widok opisanej powyżej aparatury przedstawia rycina 2.

Z doświadczeń naszych wynikało, że rozdział frakcjonowanej mieszaniny nie byłby zupełny, gdyby koniec kolumny ziębionej



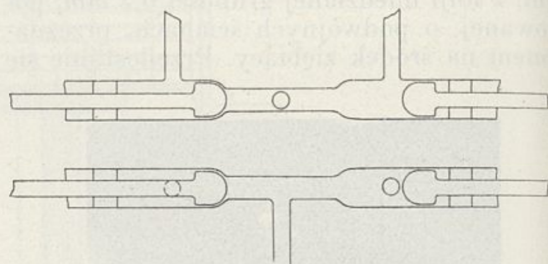
Rycina 3.

w głowicy stykał się bezpośrednio z medjum ziębiącem li tylko za pośrednictwem cienkiej ścianki szklanej. Szybkość przewodzonych frygoryj byłaby zbyt duża i nie pozwalałaby na samoczynne nastawianie się oddzielającego się w górnej części kolumny najlotniej-



Rycina 4.

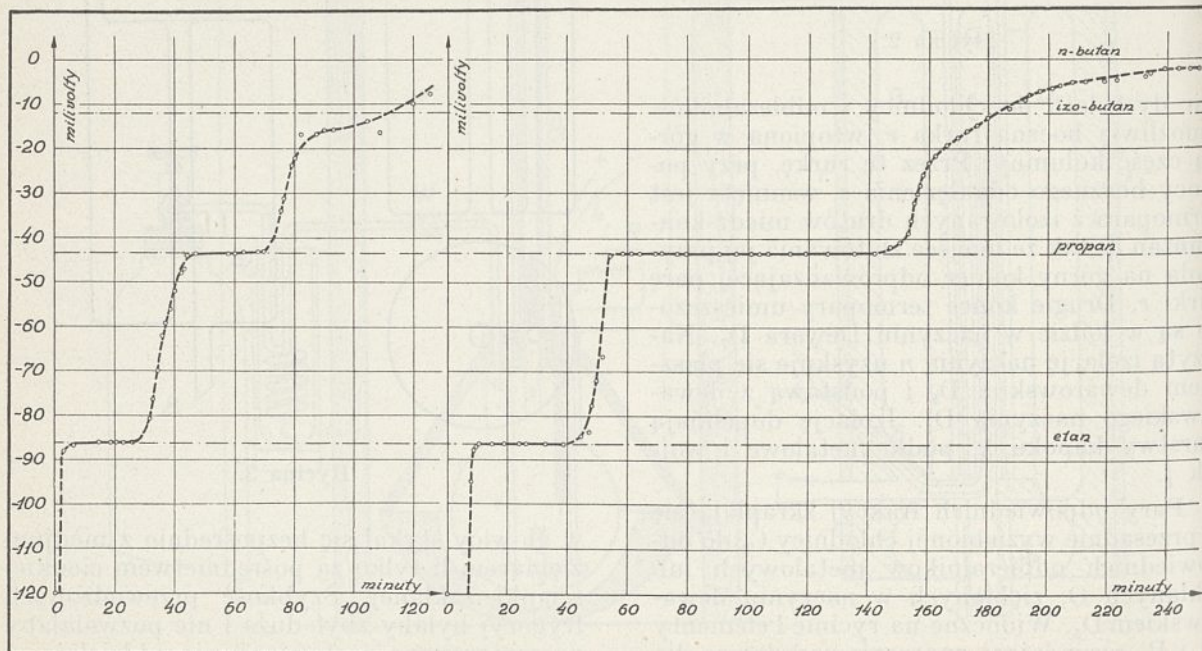
szego składnika mieszaniny. Dopiero stosowanie cienkich warstewek gazów, naprzykład powietrza o grubości dostosowanej do szybkości odparowywania cieczy, do grubości ścianki szkła w górnej części kolumny, do jego współczynnika przewodnictwa i t. p. umożliwia racjonalne, ostre odbieranie frakcyj. Tę swobodę dowolnej intensywności chłodzenia można by uzyskać praktycznie naprzykład w ten sposób, że górną część kolumny przekształciłoby się w stożek, a na-



Rycina 5.

czynie ziębiące przesuwane ku górze dałoby możność dowolnej zmiany grubości warstewki powietrza. Uwidocznia to schematycznie rycina 3.

W naszym przypadku podeszliśmy do rozwiązania tego problemu w prostszy sposób. Na górną część kolumny ziębionej wkładamy szereg teleskopowo na siebie wchodzących rur szklanych, z jednej strony zatopionych, spełniających rolę ,,buforów termicznych''. Z doświadczeń naszych wynikło, że przy zdobyciu pewnej wprawy i doborze średnic tych buforów można uzyskać ostre odebranie poszczególnych frakcyj, odpowiadających indy-



Rycina 6.

widuom chemicznym. Każdy z buforów jest odpowiednio u góry obciążony. Z próbą oryginalnego, eksperymentalnego pokonania trudności racjonalnego dozowania frygoryj w głowicy aparatury analitycznej, analogicznej do metody Podbielniaka i naszej spotykamy się w pracy W. E. Mac Gillvray'a[5]), który górną część kolumny chłodzonej ciekłem powietrzem otacza naczyniem o podwójnych ścianach, wypełnionem wodorem pod różnemi ciśnieniami, co daje się wykonać przez połączenie takiego buforu termicznego z pompą rozrzedzającą i śledzenie stopienia rozrzedzenia przy pomocy manometru rtęciowego. Wybór wodoru, jako gazu buforowego pozostaje w związku z dobrem przewodnictwem cieplnem wodoru. Ze względu jednak na dużą komplikację aparatury przy metodzie Mac Gillvray'a próbowaliśmy w rozlicznych modyfikacjach aparatury preparatywnej uwzględniać szereg innych sposobów racjonalnego ziębienia głowicy. I tak próbowaliśmy zmieniać intensywność chłodzenia przez utrzymywanie skroplonego powietrza w naczyniu chłodzącem na różnych eksperymentalnie wypośrodkowanych wysokościach. Rozwiązanie tego problemu nie jest zbyt łatwe. Stosowaliśmy wkraplanie ciekłego powietrza, utrzymując w zbiorniku dewarowskim D_8 zmienne, ale dające się regulować nadciśnienia przez zanurzanie rurki l_2 w cylindrze kalibrowanym c, posiadającym u dołu kran odpustowy k (rycina 1). Dokładność pracy przy użyciu tego sposobu nie zadowoliła nas.

Lepsze praktycznie wyniki dała już metoda perjodycznego dopuszczania ciekłego powietrza. Użycie pływaka przy powyższym sposobie, zanurzonego bezpośrednio w naczyniu ziębiącem n było z różnych względów niewygodne. Lepsze rezultaty uchwycenia wysokości poziomu ciekłego powietrza w naczyniu n daje umieszczenie dodatkowej termopary t_3, której miejsce zlutowania daje się przesuwać (rycina. 1). O ile konieczne jest pozostać przy metodzie pływakowej, lepiej jest użyć naczynia bliźniaczego, widocznego na rycinie. 3, w którem pływak znajduje się w przylutowanym obok naczyniu o mniejszej średnicy. Wskazówka przedłużenia pływaka, poruszająca się wzdłuż podziałki s umożliwia śledzenie poziomu skroplonego powietrza również we właściwem naczyniu ziębiącem *1*.

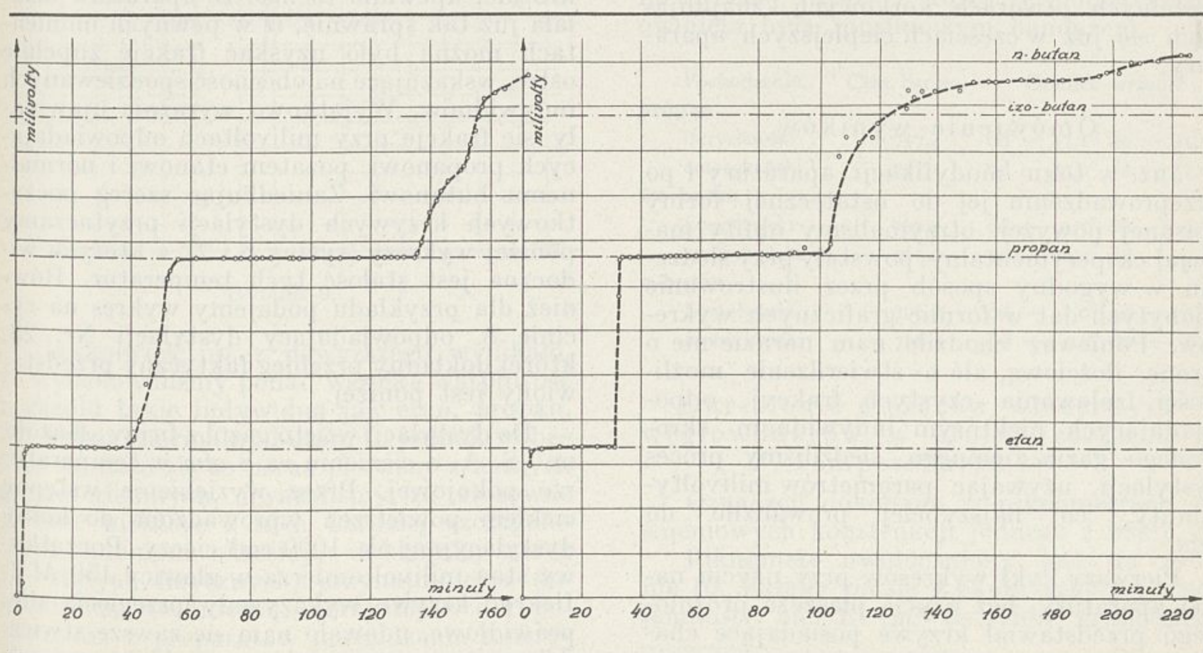
Dla mieszanin zaś zawierających bardzo nisko wrzące węglowodory stosować można bezpośrednio ziębienie ciekłem powietrzem w głowicy z przelewem, jak na rycinie 3.

W pewnych warunkach jednak dla mieszanin o niezbyt niskich temperaturach wrzenia możnaby stosować ziębienie zimnem powietrzem w chłodnicy o podwójnych ścianach, sporządzonym w odrębnej chłodnicy chłodzonej ciekłem powietrzem, znajdującej się na zewnątrz. Regulowanie ziębienia odbywałoby się przez zmianę szybkości przepływu ziębionego powietrza[6]). Oczywiście przy dalej rozwijających się modyfikacjach mogłaby być zastosowana kombinacja kilku wyżej wspomnianych sposobów.

Dużem usprawnieniem aparatury było zastosowanie racjonalnego odbierania produktów dystylacji. Po kilku modyfikacjach odbieranie frakcyj przyjęło niżej opisane for-

[5]) l. c.

[6]) Wedle propozycji dr. Lecha Suchowiaka.



Rycina 7.

my. Chcąc zapobiec ewentualnym stratom najlotniejszych składników podczas dystylacji, nadaliśmy naszej chłodnicy formę, którą przedstawia schemat na rycinie 4. Dystylaty odchodziły do odbieralników przez wewnętrzną rurkę chłodnicy *l* i skapywały do odbieralników o najwygodniejszym kształcie i pojemności. Odbieralniki te były połączone szczelnie z chłodnicą C, chłodzoną ciekłem powietrzem przy pomocy uszczelki korkowej *k*, ujętej w metalowy pierścień. Odbieralnik komunikował z atmosferą wąską przestrzenią pomiędzy ściankami rurki dopływającej *1*, a płaszczem dodatkowym *2*. Dla upewnienia się, że nic z produktów skroplonych nie uchodzi, można było przy pomocy odgałęzienia *3* zamknąć odbieralnik wraz z chłodnicą cienkim balonikiem gumowym, stosowanym w analizie gazowej, jak w aparacie Orsata. Nadymanie się balonika zwracało uwagę na niedostateczne chłodzenie.

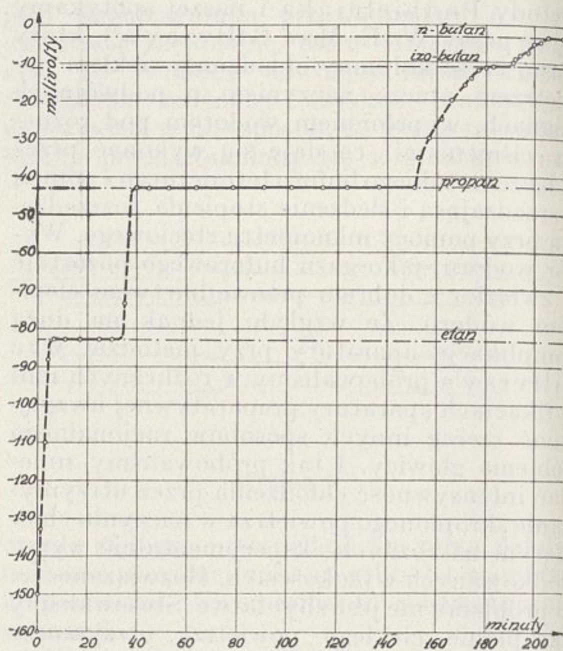
Zmiana odbieralnika, czy to skutkiem tego iż pojemność użytego odbieralnika była za mała, czy z potrzeby zmiany środka chłodzącego, naprzykład przy przejściu ze skroplonego powietrza do mieszanki CO_2 z eterem, czy też z powodu przechodzenia następnej frakcji, była ułatwiona przez zastosowanie trójdrożnych zasów uwidocznionych schematycznie na rycinie 5.

Zasuwy te spełniały rolę trójdrożnych kurków. Użycie zwykłych kranów było niemożliwe z powodu zbytniego wyziębienia tej części aparatury, które powodowało zacinanie się kranów i zastyganie wszelkich smarów. Zasuwy posiadały dokładne szlify, działające na sucho, przesuwanie ich odbywało się w szczelnych otworach korkowych, znajdujących się już w częściach cieplejszych aparatury.

Omówienie wyników.

Już w toku modyfikacji aparatury i po przeprowadzeniu jej do ostatecznej formy opisanej powyżej, otrzymaliśmy obfity materjał eksperymentalny, powstały przy śledzeniu w wygodny sposób przez ilustrowanie zdobytych dat w formie graficznych wykresów. Ponieważ chodziło nam narazie nie o stronę ilościową, ale o stwierdzenie możliwości izolowania czystych frakcyj, odpowiadających niektórym indywiduom skroplonego gazu ziemnego, śledziliśmy proces dystylacji, używając parametrów milivoltyminuty, co najszybciej prowadziło do celu.

Pierwszy cykl wykresów przy użyciu naszej aparatury, bez użycia płaszcza próżniowego przedstawiał krzywe posiadające charakterystyczne przegięcia, powtarzające się około tych samych wskazań milivoltomierza, a tem samem tych samych temperatur wrzenia Przy udoskonaleniu izolacji i po zastosowaniu płaszcza próżniowego dewarowskiego, otaczającego kolumnę, niektóre przegięcia



Rycina 8.

poprzednio faliste przechodziły w odcinki prawie równoległe do osi czasu. Ponieważ te odcinki, pomimo zmienianych warunków doświadczenia i używania do dystylacji mieszanin o różnym składzie powtarzały się wielokrotnie, upewniło to nas, że aparatura działała już tak sprawnie, iż w pewnych momentach można było uzyskać frakcje zupełnie ostre, wskazujące na obecność spodziewanych indywiduów. Wyjątkowo wyraźnie ujawniały się frakcje przy milivoltach odpowiadających propanowi, pozatem etanowi i normalnemu butanowi. Zaniedbując szereg początkowych krzywych dystylacji przytaczamy poniżej wykresy (ryciny 6 i 7), z których widoczna jest stałość tych temperatur. Również dla przykładu podajemy wykres na rycinie 8, odpowiadający dystylacji Nr. 23, której dokładny przebieg faktyczny przedstawiony jest poniżej.

Do dystylacji wzięto gazol z firmy ,,Gazolina'' S. A. o ciśnieniu ca 8 *atm* w temperaturze pokojowej. Przez wyziębienie wstępne ciekłem powietrzen wprowadzono do kolby dystylacyjnej ok. 1000 cm^3 cieczy. Początkowy stan milivoltomierza w głowicy 150 *MV*. Ilekroć krzywe wykazywały przegięcia nieprawidłowe, udawało nam się zawsze stwierdzić przyczynę polegającą na jakichś anomalnych warunkach prowadzenia dystylacji, jak

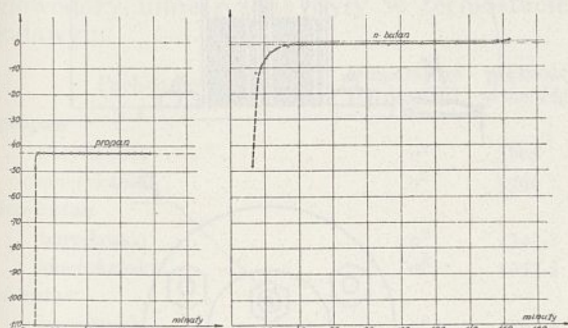
Przebieg dystylacji Nr. 23.

min	*MV*	*min*	*MV*	*min*	*MV*
0	150*)	1^h 4	43	54	14
1	133	11	43	57	12
3	110	25	43	3^h 0	11
4	86	28	43	3	11
7	83**)	30	43	8	10
11	83	42	43	12	9
17	83	57	43	14	8
21	83	2^h 4	43	18	7
30	83	31	43	20	5
35	73***)	33	35*****)	22	4
37	55	37	30	27	3
40	43****)	42	25	33	3
45	43	46	20		
53	43	51	16		

*) początek grzania, prąd 0,7 amp.
**) pierwsze krople w odbieralniku.
***) ca. 22 cm^3 w odbieral. chłodz. ciekł. pow.
****) ca. 3 cm^3
*****) ca. 550 cm^3

naprzykład na nienależytem dozowaniu środka ziębiącego, na nienależytem funkcjonowaniu termopary, nieszczelności niektórych elementów aparatury i t. p.

Że utrzymywanie się miliwoltów na stałym poziomie było wynikiem charakterystystycznej temperatury wrzenia indywiduów, to potwierdziły doświadczenia z powtórną dystylacją czystych frakcyj. Wykres na rycinie 9 przedstawia nam obraz redystylacji frakcji najobfitszej propanowej i butanu normalnego.

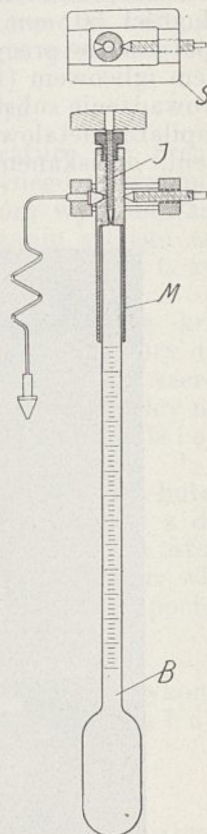


Rycina 9.

Jakkolwiek już z powyższego wynikało, że wyizolowaliśmy ponad wszelką wątpliwość z gazolu takie indywidua jak etan, propan, izo-butan i normalny butan, to jednak wobec tego że stało się to poraz pierwszy z naszych gazów ziemnych, uważaliśmy za stosowne poddać niektóre z nich bardziej szczegółowym badaniom, określając dokładniej szereg ich stałych fizycznych, przynajmniej z dokładnością techniczną, korzystając dla porównania z preparatów pochodzenia amerykańskiego z firmy The Ohio Chemical et Manufacturing Co. Cleveland, Ohio.

Porównania tego dokonaliśmy dla trzech indywiduów, to jest dla propanu, izo-butanu i butanu normalnego z pominięciem metanu i etanu, których preparatów amerykańskich nie mieliśmy do dyspozycji.

Przy oznaczeniach porównawczych użyliśmy preparatów z firmy wyżej wymienionej po jednokrotnej dystylacji w naszej aparaturze. Nasze preparaty były podwójnie lub potrójnie dystylowane.



Rycina 12.

Określenie temperatury wrzenia.

Celem porównania temperatur wrzenia z dokładnością techniczną indywiduów przez nas otrzymanych z preparatami pochodzenia amerykańskiego, użyliśmy metody zbliżonej do metody stosowanej przez Ramsay'a i Young'a[7]), zraszając, przy pomocy metalowej rurki, termometr, cechowany przez Physikalisch - Technische Reichanstalt w Charlottenburgu, skroplonym preparatem w probówce połączonej z chłodnicą opisaną powyżej. Ta część termometru, która zawierała wystającą nitkę cieczy termometrycznej wraz z kulką termometryczną owinięta była muślinowym bandażem.

Pochodzenie	Ciśn. barom.	Granice wrzenia
propan		
borysławski . .	757,4	od — 43,1° do — 41,2°
amerykański . .	757,4	od — 43,0° do — 41,0°
izo-butan		
borysławski . .	766,0	od — 10,5° do — 9,5°
amerykański . .	766,0	od — 10,2° do — 9,5°
n-butan		
borysławski . .	766,7	od — 1,0° do — 0,2°
amerykański . .	766,7	od — 1,0° do — 0,2°

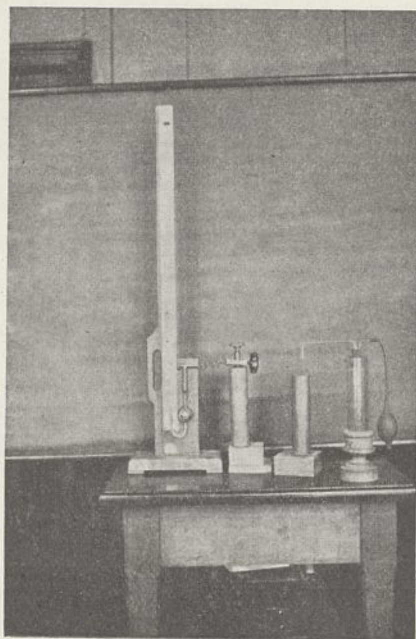
Określenie ciężarów właściwych węglowodorów w stanie ciekłym w temperaturze 18°.

Oznaczeń dokonano w piknometrach ciśnieniowych konstrukcji jednego z nas[8]).

Piknometr uwidoczniony jest na rycinie 10. Składa on się z bańki szklanej o pojemności ok. 15 cm^3 ze szkła grubościen-

[7]) Z. physik. Chem. 1, 237, (1887).
[8]) Przemysł Chem. 6, 344, (1922).

nego, siborowego, zaopatrzony w szyjkę o średnicy 8 *mm*, z naciętą podziałką na stosunkowo dużej długości 190 *mm* (co jest wygodne przy oznaczeniach w różnych temperaturach). Przedłużenie szyjki ujęte było na długości 50 *mm* w oprawkę mosiężną, zaopatrzoną w precyzyjny wentylek z zamknięciem iglicowem (I) ze stali nierdzewnej. Doprowadzenie substancji badanej odbywało się kapilarą metalową z uszczelnieniem stożkowem, dociskanem sprzęgłem systemu amerykańskiego.

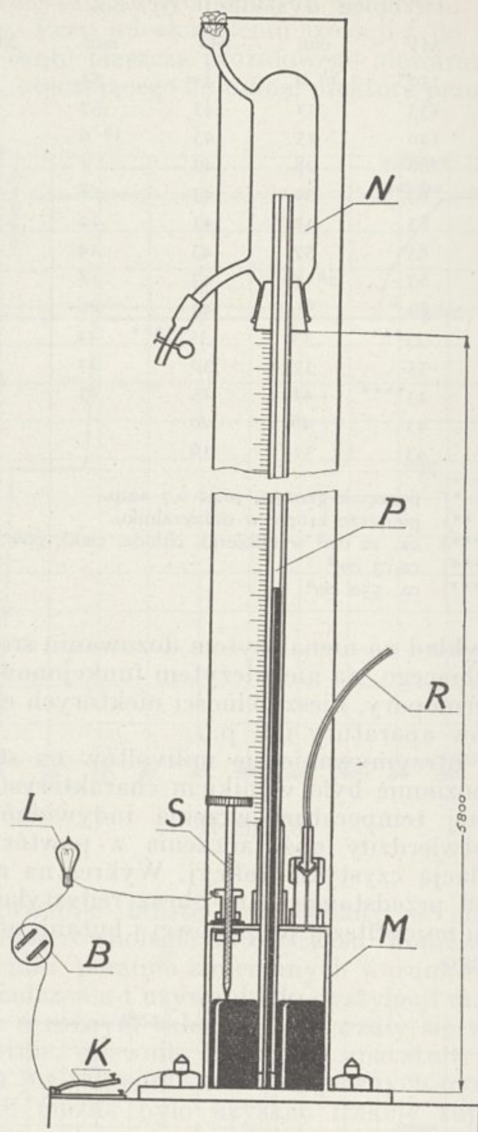


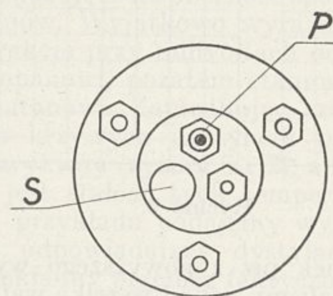
Rycina 11.

Piknometr ciśnieniowy ważono na wadze analitycznej.

Propan borysław. oddystylowany z gazolu	Propan borysław. podwójnie dystylowany	Propan ameryk. (Ohio) przedystylowany na naszym aparacie
$d\frac{19^0}{18^0} =$	$d\frac{19^0}{18^0} =$	$d\frac{19^0}{18^0} =$
$0{,}50_3$	$0{,}50_3$	$0{,}50_3$
$0{,}50_2$	$0{,}50_3$	$0{,}50_2$
$0{,}50_1$	$0{,}50_3$	$0{,}50_4$
średnio $0{,}50_2$	$0{,}50_3$	$0{,}50_3$

Izo-butan borysł. oddystylowany z gazolu	Izo-butan borysł. potrójnie oddystylowany	Izo-butanameryk. przedystylowany na naszym aparacie
$d\frac{19^0}{18_0} =$	$d\frac{19^0}{18^0} =$	$d\frac{19^0}{18^0} =$
$0{,}55_4$	$0{,}55_7$	$0{,}56_1$
$0{,}55$ [illegible]	$0{,}55_9$	$0{,}56_0$
$0{,}55_0$	$0{,}56_0$	$0{,}56_0$
średnio $0{,}55_2$	$0{,}55_8$	$0{,}56_0$





Rycina 12.

n-butan borysł. oddystylowany z gazolu	n-butan borysł. powtórnie oddystylowany	n-butan ameryk przedystylowany na naszym aparacie
$d\frac{19^0}{18^0} =$	$d\frac{19^0}{18^0} =$	$d\frac{19^0}{18^0} =$
$0{,}57_9$	$0{,}57_9$	$0{,}58_1$
$0{,}58_0$	$0{,}57_9$	$0{,}57_9$
$0{,}57_9$	$0{,}58_0$	$0{,}58_1$
średnio $0{,}57_9$	$0{,}57_9$	$0{,}58_0$

Określenie prężności węglowodorów.

Do szybkich, mniej dokładnych określeń prężności węglowodorów używaliśmy zwykłych manometrzyków metalowych z pierścieniem Bourdon'a.

Do dokładniejszych oznaczeń używaliśmy manometru zamkniętego przedstawionego na rycinie 11. Do najdokładniejszych używano manometru rtęciowego, otwartego specjalnej konstrukcji, wysokiego na 5800 *mm*, umieszczonego na listwie drewnianej, przytwierdzonej do ściany jak na rycinie 12. Rtęć manometryczna znajduje się w stalowem naczyniu M, przez którego górną pokrywę przechodzi przykitowana cementem De Khotinsky'ego szklana, jednolita kapilara P, wysokości 5800 *mm*, o średnicy wewnętrznej 2,5 *mm*, biegnąca obok podziałki w milimetrach i atmosferach. Dla zabezpieczenia przed wyrzuceniem rtęci, wrazie gdyby ciśnienie badane było większe, aniżeli 7 *atm*, szczyt kapilary ujęty jest w bezpiecznik N, chwytający ewentualnie przelaną rtęć. Dociskanie gazu badanego odbywa się kapilarą metalową R. Poprawkę wynikającą z obniżenia się menisku rtęci w rezerwuarku stalowym w miarę wciskania zapasowej rtęci do kapilary, wprowadzić można empirycznie, korzystając ze specjalnego kontaktu S z czujnikiem elektrycznym. Prąd z baterji kieszonkowej B po zamknięciu klucza K zaświeci lampkę L wówczas, gdy po dociśnięciu śruby S jej koniec dotknie menisku rtęci.

Przy pomiarach bombki zawierające węglowodory umieszczone były w termostacie lodowym.

Pochodzenie	temperatura termostatu	prężność w *mm Hg*
propan		
borysławski	0°	3805
amerykański	0°	3799
izo-butan		
borysławski	0°	1342,3
amerykański	0°	1357,5
n-butan		
borysławski	0°	792,4
amerykański	0°	797,4

Dla zachowania tych samych warunków umieszczono jednocześnie dwie bombki, z których jedna zawierała preparat borysławski, a druga amerykański. Obie bombki połączone były kapilarami metalowemi przy pomocy trójnika, który komunikował z manometrem. Przez otwarcie odpowiedniego wentylka można było wielokrotnie powtarzać w tych samych warunkach określenie prężności obu preparatów.

Streszczenie.

1. Skonstruowano aparaturę do precyzyjnego, preparatywnego frakcjonowania mieszanin, którą wypróbowano na przykładzie mieszanin szeregu węglowodorów znajdujących się w t. zw. gazolu.
2. Przeprowadzono systematyczną krytykę zasadniczych części aparatury dystylacyjnej i przeprowadzono szereg modyfikacyj deflegmatora, głowicy naczynia dystylacyjnego, ogrzewania i odbierania frakcyj.
3. Wyizolowano etan, propan, izo-butan i normalny butan i porównano z dokładnością techniczną dla trzech ostatnich temperatury wrzenia, ciężar właściwy i prężność z preparatami pochodzenia amerykańskiego.

Część aparatury potrzebnej do wykonania powyższej pracy zakupiono z zasiłku Funduszu Kultury Narodowej.

SUMMARY.

Fractionation of the low boiling-point mixtures of hydrocarbons of liquefied natural gas.

1. An apparatus serving for the complete fractionation of mixtures has been constructed, and its action tested in the case of the mixture of homologous hydrocarbons present in so-called „Gazol".

2. A critical study has been made of the fundamental parts of the distillation apparatus, and a number of modifications have been introduced in the construction of the condenser, and the head of the distilling vessel, and in the technique of heating and of receiving the various fractions.

3. Ethane, propane, *n*-butane, and *iso*-butane have been isolated and the boiling-point, density and vapour pressure of the three last-named hydrocarbons have been determined with a technical degree of accuracy, and compared with the values obtained for products of American origin.

Naukowe i techniczne postępy w przemyśle naftowym w odrodzonej Polsce

Pregrès scientifiques et techniques de l'industrie pétrolière de la Pologne

J. KLIPPER i E. HOLZMAN

Centralne Chemiczne Laboratorjum firmy „Karpaty" w Jedliczu

Nadeszło 20 czerwca 1934

Do ostatnich lat charakterystycznym rysem naszego przemysłu naftowego był jego eksport, na który składały się tylko wytwory tanie jak półsurowce (benzyna surowa, dystylaty naftowe i olejowe), oleje opałowe i smarowe, podczas gdy równocześnie stosunkowo dużo importowaliśmy produktów specjalnych, więcej uszlachetnionych, więc droższych n. p. wysokowartościowe oleje samochodowe i lotnicze, oleje izolacyjne, materjały farmaceutyczne (wazelina, paraffinum liquidum), a nawet asfalty drogowe. Bardzo intensywna praca już w okresie niepodległości państwowej badaczy naukowych i techników polskich, zmierzająca do zmiany tego niczem nieuzasadnionego stanu, zbiegła się z równoległym wysiłkiem samego przemysłu, który kierując się ogólno-gospodarczą tendencją samowystarczalności przez duże inwestycje zmodernizował urządzenia fabryczne i zrównał je z najbardziej nowoczesnemi rafinerjami zagranicznemi.

Należało więc przeprowadzić cały szereg prac badawczych, przedewszystkiem nad samym surowcem t. j. ropą, zbadać jej charakter chemiczny, by następnie zdać sobie sprawę z tego, co możemy z niej otrzymać, zwłaszcza wobec ogólnie przyjętych opinij w literaturze zagranicznej, że całego szeregu produktów wogóle z ropy polskiej nie daje się uzyskać. W dalszym ciągu trzeba też było wypracować cały szereg nowych metod pracy, inne dostosować do warunków polskich, a wreszcie wprowadzić na rynek polski własne, polskie wytwory, a więc przeprowadzić propagandę techniczną na terenie przemysłu polskiego i innych działów konsumpcji jak lotnictwo, automobilizm i t. p., co również wymagało wielu badań i prac laboratoryjnych z dziedziny zastosowania.

Najtreściwsze zebranie wszystkich tych prac jest zadaniem niniejszego artykułu, który ma dać przegląd prac dokonanych na polu chemicznego zbadania samej ropy i jej produktów i na podstawie porównawczych analiz wykazać ich równorzędność z najlepszemi zagranicznemi.

Wiele z omówionych badań, obok pracowni naukowych, wykonały laboratorja fabryczne, bo przemysł krajowy zrozumiał wielką wagę, a często konieczność badań teoretycznych, jako podstawę wszelkiego postępu technicznego i odpowiednio do tego zorganizował swoje pracownie.

Badania naukowe.

W dziedzinie chemicznego badania ropy, jej składników i pochodnych, bardzo wiele wartościowych i podstawowych prac wykonał prof. Dr. Stanisław Pilat. Ostatnio uczony ten zainteresowania swoje skierował na dwie grupy ciał: tlenowe połączenia ropy i sulfokwasy, powstające przy rafinacji kwasem siarkowym. Z pierwszej dziedziny wspólnie z E. Holzmanem zbadał fenole w ropach polskich[1]), dalsza praca odnosi się do kwasów tłuszczowych[2]), wydzielonych z dystylatów rop borysławskich, prace Kozickiego i Pilata[3]), jakoteż Pilata i Reymana[4]), zajmują się kwasami naftenowemi, Luftówna[5]) zbadała warunki i czułość reakcji Chariczkowa na kwasy naftenowe. Pierwsze badania prof. Pilata nad sulfokwasami naftenowemi, odnoszą się do sulfokwasów, wydzielonych z ługów odpadkowych[6]), dalsze zaś prace zajmują się sulfokwasami, pochodzącemi z kwasów odpadkowych. Podczas gdy sulfokwasy z ługów odpadkowych badało wielu chemików, sulfokwasami z kwasów odpadkowych prawie pierwszy zajął się prof. Pilat, wykazując, że kwasy odpadkowe zawierają trzy rodzaje tych ciał, różniących się rozpuszczalnością[7]), J. Sereda[8]), podał charakterystyczną reakcję barwną na jeden rodzaj sulfokwasów. Fizyko-chemiczne własności sulfokwasów zbadali Neumanówna i Pilat[9]).

Doliński i Wandycz[10]), stwierdzili w ropie zachchodnio-małopolskiej obecność pentakozanu, F. J. Skowroński[11]) zbadał ropy na zawartość węglowodorów naftenowych, Dobrowolski[12]), jakoteż Szayna i Ehrlich[13]), ponownie przeprowadzili analizę prawie wszystkich rop polskich. Skład chemicz-

---

[1]) Brennstoff-Chem. **11**, 409, (1930).
[2]) Brennstoff-Chem. **12**, 41, (1931), **14**, 263, (1933).
[3]) Petroleum. **11**, 310, (1915/16).
[4]) Liebigs Ann. **499**, 76, (1932).
[5]) Petroleum. **28**, z. 24, (1932).
[6]) Przemysł Chem. **11**, 141, (1927), Petroleum, **24**, 1559, (1928).
[7]) Petroleum. **29**, z. 3, (1933).
[8]) Petroleum. **30**, z. 19, (1934).
[9]) Ind. Eng. Chem. **26**, 395 kwiecień (1934).
[10]) Przemysł Chem. **5**, 221, (1921).
[11]) Metan. **2**, 61, 73, 89, 97, 109, (1918)
[12]) Przemysł Chem. **7**, 68, 92, (1923).
[13]) Przemysł Naft. 7, 14, 44, 69, 100, 122, 152, (1932).

ny benzyn oznaczał J. Winkler[14]), a Nowosielski[15]), podał ich charakterystykę i klasyfikację. Badania powyższe przyczyniły się w dużym stopniu do poznania składu samej ropy i teoretycznego zaznajomienia się z podstawami procesu rafinacyjnego.

Prócz ściśle naukowych opracowano też w Polsce kilka zagadnień możliwych dla przemysłowego zrealizowania i tak Pilat, Piotrowski i Winkler[16]), przeróbkę węglowodorów nienasyconych gazów krakowych systemu „Cross" na wyższe alkohole, E. Holzman i Pilat[17]) dalszych węglowodorów z lekkiej benzyny krakowej i E. Holzman[18]) wytwarzanie alkoholi wyższych z gazów systemu „Carburol". Sucharda i Mazoński[19]) podają metodę otrzymywania estrów kwasu mrówkowego z olefin, zawartych w lekkich benzynach krakowych, równocześnie metoda ta pozwala na wydzielenie czystego trójmetylo-etylenu, który może być surowcem dla syntezy kauczuku. Posiadamy też cały szereg prac, zajmujących się procesami krakowania i uwodornienia n. p. Smoleńskiego[20]), Leśniańskiego[21]), Szayny[22]), Ehrlicha i Szayny[23]), Burstina i Urmana[24]), Burstina[25]). Piotrowski i Winkler[26]), zajmowali się procesem krakowania gazowych węglowodorów, ci sami autorzy[27]), zbadali katalityczną addycję chlorowodoru do węglowodorów nienasyconych. L. Klisiecki[28]), badał produkty utlenienia parafiny.

Polski dorobek naukowy na polu badania produktów naftowych jest dość pokaźny, a składają się nań m. i. prace Gąsiorowskiego i Pilata[29]), Hozera[30]), Chierera i Primosta[31]), (traktujące o liczbie gudronowej); Wernerówna[32]) pisze o liczbie formolitowej; Piotrowski i Winkler[33]) podają związek między liczbą Conradsona, a pochodzeniem i własnościami oleju; Müller i Wandycz[34]) opracowali nową metodę oznaczania parafiny w asfalcie; Piotrowski i Winkler[35]) podają refraktometryczny sposób oznaczania zawartości parafiny, Bomberg[36]) oznaczania koloru parafiny. Dawidsohn i Pilat[37]) proponują punkt zmięknienia parafiny metodą kuli i pierścienia jako podstawę do oceny wartości parafiny. Girzejowski[38]) opisuje sposób badania lekkich gazolin. Biluchowski i Kling[39]) skonstruowali przyrząd do oznaczenia gęstości gazów „Densoskop", Kling i Suchowiak[40]) piknometr gazowy, Nikel[41]) również nowy przyrząd do oznaczenia gęstości gazów.

Pod kierownictwem prof. Pilata opracowano metodę analizy mydeł naftenowych, pozwalającą na oddzielenie kwasów naftenowych od sulfokwasów naftowych.

Nowe urządzenia teczniczne i sposoby przeróbcze.

Po wielkiej wojnie w naszym przemyśle naftowym w związku też ze zniszczeniami wojennemi na czoło trosk i zagadnień wysunął się wzrastający spadek wydobycia samego surowca, a skutkiem tego i potrzeba coraz doskonalszych i tańszych sposobów przeróbki dla utrzymania naszej zdolności konkurencyjnej na rynkach zagranicznych. Pan Prezydent Profesor Mościcki w swoim ogromnym planie, dążącym do samowystarczalności przemysłowej Państwa na wszelkich polach, stwarzając przemysł azotowy, opracowując racjonalne metody przeróbki węgla, soli potasowych, otrzymywanie glinu i całego szeregu innych, nie pominął i potrzeb przemysłu naftowego, mimo tego, że był tak odległy jego zainteresowaniom naukowym i technicznym. Wobec wzrastającego zawodnienia pól borysławskich zajął się zagadnieniami rozbijania emulsji ropnej, rozwiązując je całkowicie na drodze termicznej[42]). Pilat i Piotrowski[43]) opisują dokładnie sposób pracy i wyniki pierwszej instalacji do tego celu wedle patentu profesora Mościckiego. Następnie kwestję rozbijania emulsyj opracowano u nas tak naukowo[44]),

14) Przemysł Chem. 14, 1, (1930).
15) Przemysł Chem. 13, 16, 66, (1929).
16) Przemysł Chem. 13, 185, 209, (1929).
17) Przemysł Chem. 13, 455, (1929).
18) Allgem. Oel u. Fett-Ztg. 28, z. 13, (1931).
19) Przemysł Chem. 17, 164, (1933).
20) Przemysł Chem. 5, 201, 237, (1921), 6, 250, 281, (1922), 12, 117, (1928).
21) Przemysł Chem. 7, 1, 29, (1923).
22) Przemysł Chem. 11, 451, (1927), 16, 221, 229, (1932), 17, 166, (1933), 18, 57, (1934). Przemysł Naft. 5, 38, 59, (1930).
23) Przemysł Naft. 5, 268, (1930).
24) Przemysł Naft. 5, 545, (1930).
25) Przemysł Naft. 6, 341 (1931).
26) Przemysł Chem. 14, 49, 83, (1930).
27) Przemysł Chem. 15, 25, (1931).
28) Przemysł Chem. 15, 349, 351, (1931).
29) Przemysł Chem. 12, 235, (1928).
30) Przemysł Chem. 13, 12, (1929).
31) Przemysł Chem. 15, 49, (1931).
32) Petroleum. 25, 1071, (1929).
33) Przemysł Chem. 12, 573, (1928).
34) Asphalt u. Teer, z. 36, (1932).
35) Przemysł Chem. 13, 381, (1929).
36) Przemysł Chem. 6, 10, (1922).
37) Allgem. Oel Fett-Ztg. 28, z. 14, (1931).
38) Przemysł Chem. 12, 589, (1928).
39) Metan, 1, 13, (1917).
40) Metan, 1, 37, (1917).
41) Przemysł Chem. 6, 37, (1922), 9, 203, (1925).
42) Pat. polski 4594, Mościcki i Kling: O wodnych emulsjach olejowych i ich rozdziale, Metan, 1, 121, (1917); Mościcki i Kling: O nowych metodach technicznych rozdziału emulsyj wodno-olejowych, Przemysł Chem. 4, 2, (1920); Burek: Opis oczyszczalnika emulsyj ropnych „Metan" systemem ciągłym, Przemysł Chem. 7, 281, (1923).
43) Bergman u. Hütte. 1918 str. 261, p. też Kling: O przerobie emulsyj ropnych, Metan, 2, 92 (1918).
44) Z. Klemensiewicz: Z fizykochemji emulsyj ropnych, Przemysł Chem. 8, 30, (1924); Kuczyński: Studjum nad naturalnemi emulsjami ropnemi okręgu Borysławsko-Tustanowickiego, Przemysł Chem. 11, 188, 429, 605, (1927); Wowk: Badania przewodnictwa emulsyj ropnych, Przemysł Chem. 14, 172, (1930).

jakoteż technicznie na drodze chemicznej[45]) i elektrycznej[46]).

Prof. Mościcki widząc też jasno braki dotychczasowych urządzeń dystylacyjnych, jeden z pierwszych rzucił pomysły oparcia ich na zupełnie nowych zasadach: stosowania dużych powierzchni, pośredniego ogrzewania ropy dla umożliwienia odparowania wszystkich składników w jaknajniższych temperaturach bez rozkładu, rozwiązując przytem znakomicie zagadnienia termiczne i dając bardzo ciekawe, nowe idee frakcjonowanej kondensacji[47]). Teoretyczne te wypracowania i przewidywania, potwierdziły doświadczenia Suknarowskiego i Wandycza[48]), przeprowadzone na aparaturze półtechnicznej. Niestety niekorzystne i trudne warunki gospodarcze pierwszych lat powojennych, nie dozwoliły na zupełne wykończenie i przyjęcie się tego sposobu w naszych rafinerjach.

W ostatnich latach zainstalowano w całym szeregu rafineryj nowe urządzenia, wypracowane w Ameryce, jak rurowe systemy dystylacyjne wraz z wieżami (Bubbles-Towers[49]), oraz dystylacje krakowe[50]). O nowościach technicznych w rafinerji „Polmin" informuje praca Z. Biluchowskiego[51]), Kozłowski[52]) opisuje urządzenie dystylacji rurowej rafinerji „Nafta". Ostatnio Pilat i Godlewicz[53]) opracowali nową metodę rozdzielenia poszczególnych składników ropy i to nie na podstawie ich różnej prężności par (dystylacja), ale na podstawie frakcyjnej rozpuszczalności na zimno w metanie. Ten sposób pozwala więc otrzymać z ropy oleje bez wysokich temperatur i tem samem nierozłożone.

Na polu rafinacji w ostatnich czasach rozwija się t. zw. rafinacja rozpuszczalnikowa, posługująca się najczęściej fenolem[54]), chloreksem[55]) i t. p., a w związku z szybkim rozwojem tego ciekawego sposobu należy zaakcentować, że pierwszy T. Kuczyński zaproponował[56]) i opracował sposób rafinacji rozpuszczalnikowej przy użyciu fenolu[57]).

Z nowości na polu produkcji parafiny, zanotować należy sposób opatentowany przez Katza[58]), a polegający na dodawaniu do oleju parafinowego naftalenu albo nitronaftalenu, następnem oziębianiu i odprasowaniu parafiny, która wykrystalizowuje razem z naftalenem, oddzielającym się łatwo przez sublimację. Wedle patentu Katza i Schumera[59]), jakoteż Spaniera, Wischnowitzera i Metziesa[60]), dodatek różnych ciał do oleju parafinowego jak K_2CO_3, Na_2SO_3, mączki korkowej, mocznika i t. p. ułatwia filtrowanie. Naukowem zbadaniem zjawisk krystalizacji parafiny, zajmuje się Katz[61]).

Dzięki wyżej opisanym pracom naukowym i modernizacji urządzeń rafineryjnych, udało się opracować nowe sposoby przeróbcze, pozwalające na wytwarzanie coraz szlachetniejszych produktów naftowych, uniezależniając polskie gospodarstwo od ich wszelkiego importu. Zmiany sposobów produkcji ze zrozumiałych względów nie są publikowane, a o postępach dokonanych sądzić można tylko z coraz to świeżo pojawiających się produktów specjalnych i ich własności, które podamy w dalszej części.

Oleje transformatorowe.

Na temat krajowego oleju transformatorowego, ogłoszono kilka prac[62]), w których omówiono dokładnie własności, ocenę dobroci i zastosowanie. Dla uzupełnienia tych publikacyj, możemy już obecnie podać wyniki doświadczeń kilkuletniej pracy polskich olejów izolacyjnych, w czterech transformatorach (A) B, C i D), przedstawiając w załączonej tablicy I zmiany własności tych olejów po długim już okresie ich pracy, od czasu napełnienia ich w listopadzie 1930.

Wyniki analizy, w szczególności liczby kwasowa i zmydlenia, charakteryzujące procesy starzenia się oleju świadczą, że pomimo prawie czteroletniej pracy, krajowy olej transformatorowy uległ tylko bardzo nieznacznym zmianom chemicznym. Ponieważ zaś przepi-

---

45) T. Kuczyński. Pat. niem. 406818.
46) Pawlikowski: Rozdzielenie emulsji prądem zmiennym wysokiego napięcia, Przemysł Chem. 12, 501, (1928); Starzewski: Działanie prądu zmiennego o wysokiem napięciu na naturalne emulsje solankowo-ropne, Przemysł Chem. 14, 97, (1930).
47) Patenty polskie, 49, 56, 727, 1027, 2132.
48) Przemysł Chem. 8, 201, (1924).
49) Niementowski: Nowoczesne metody dystylacji zachowawczej, Przemysł Naft. 5, 577, (1930).
50) Urman: Najważniejsze systemy krakowania i ich praktyczne wyniki, Przemysł Naft. 5, 103, (1930); Rogala: Nowy typ aparatury krakingowej, Przemysł Naft. 5, 183, (1930); Marczak: O krakowaniu systemem Wolfa, odczyt na IV Zjeździe Naftowym.
51) Przemysł Naft. 5, 523, (1930).
52) Przemysł Naft. 6, 341, (1931).
53) Referat w Polskiem Tow. Chem. we Lwowie dnia 11. VI. 1934.
54) Refiner, 12, z. 11, 458, (1933).
55) Erdöl u. Teer, 9, 270, 271, (1933).
56) Przemysł Chem. 7, 153, (1923).
57) Pat. pol. 2695.
58) Pat. pol. 11267.
59) Pat. pol. 11020.
60) Pat. pol. 10057.
61) Przemysł Naft. 6, 433, 467, (1931).
62) Wandycz i Filipowicz: Z doświadczeń nad otrzymaniem olejów transformatorowych z rop polskich, Przemysł Naft. 5, 533, (1930); Suknarowski: Produkty naftowe w elektrowni i samowystarczalność Polski w tej dziedzinie, Przegląd Elektrotechn. 13, 418, (1931); Grossman: Parę uwag o gospodarce olejem transformatorowym, Przegląd Elektrotechn. 13. 68, (1931); Chierer i Suknarowski: Porównanie olejów transformatorowych i turbinowych z ropy parafinowej i bezparafinowej, Przegląd Elektrotechn. 15, 717, (1933); Chierer: Produkcja, ocena dobroci i racjonalna gospodarka olejami izolacyjnemi, Zachodnio-Polskie Wiadomości Techn. zeszyt 4 i 5, (1932); Burstin: W sprawie oleju izolacyjnego, Przemysł Naft. 8, 126, (1933).

TABLICA I.

A			B			C			D		
Data badania	liczby kwasowa w mg KOH/g	liczby zmydlenia w mg KOH/g	Data badania	liczby kwasowa w mg KOH/g	liczby zmydlenia w mg KOH/g	Data badania	liczby kwasowa w mg KOH/g	liczby zmydlenia w mg KOH/g	Data badania	liczby kwasowa w mg KOH/g	liczby zmydlenia w mg KOH/g
9.V 1931	0,02	0,06	13.V 1931	0,026	0,07	13.V 1931	0,025	0,065	13.V 1931	0,026	0,08
10.X 1931	0,03	0,096	10.X 1931	0.036	0,084	10.X 1931	0,028	0,086	10.X 1931	0,035	0,09
13.VI 1932	0,04	0,45	13.VI 1932	0,06	0,32	21.IX 1933	0,045	0,56	21.IX 1933	0,03	0,31
21.IX 1933	0,06	0,49	21.XI 1933	0,06	0,35	—	—	—	—	—	—

TABLICA II.

Turbina A				Turbina B				Turbina C				Turbina D			
godz pracy	liczby kwasowa	liczby zmydlenia	próba emuls.	*godz* pracy	liczby kwasowa	liczby zmydlenia	próba emuls.	*godz* pracy	liczby kwasowa	liczby zmydlenia	próba emuls.	*godz* pracy	liczby kwasowa	liczby zmydlenia	próba emuls.
9000	0,49	1,74	0	6123	0,61	1,98	0	4281	0,18	1,78	0	1741	0,12	0,41	0
9403	0,61	1,74	0	7082	0,55	3,04	0	5946	0,24	2,05	0	2954	0,24	1,92	0
10203	0,67	3,10	0	8925	0,56	3,07	0	8111	0,37	2,32	0	4940	0,24	1,73	0
12169	0,66	3,84	0	9933	0,67	2,80	0	11273	0,42	2,62	0	7178	0,41	2,3	0
14138	0,73	3,50	0	1139	d,82	2,82	0	13044	0,52	2,84	0	8978	0,44	2,08	0
16236	0,86	3,51	0	—	—	—	—	15631	0,55	2,59	0	11113	0,51	2,48	0
17460	0,70	3,3	0	—	—	—	—	16295	0,51	2,30	0	14287	0,52	2,65	0
18067	0,77	3,12	0	—	—	—	—	18791	0,58	3,2	0	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	20223	0,68	2,79	0	—	—	—	—

sy n. p. V. D. E. V.[63]), dopuszczają używanie olejów transformatorowych aż do wzrostu liczby kwasowej powyżej 1,5 *mg KOH*/1 *g* i liczby zmydlenia powyżej 3 *mg KOH*/1 *g* podane powyżej wyniki badania krajowego oleju z ruchu, wybitnie świadczą o jego wysokim gatunku co potwierdza także zastosowanie z dobrym wynikiem krajowego oleju transformatorowego w transformatorze na 300 000 V w jednem z laboratorjów elektrycznych w Polsce.

Nie tylko w kraju, ale zagranicą polski olej transformatorowy, znajduje coraz większy zbyt n. p. z rafinerji „Karpat" w Jedliczu eksportowano:

w r. 1931 76,3 wagonów
1932 20,7 „
1933 60,8 „
1934 do 30. IV. 19,8 wagonów

[63]) Die Oelbewirtschaftung 57, (1930).

Dat eksportowych, odnoszących się do innych rafineryj nie podajemy, gdyż trudno je wyciągnąć z ogólnych zestawień statystycznych, obejmujących zwyczajnie łącznie wszystkie oleje.

Oleje turbinowe.

Krajowe oleje turbinowe, odpowiadają nietylko wszelkim wymogom norm, jak P. K. N., V. D. E. V., wytwórców turbin, ale przeszły już kilkuletnią próbę w ruchu. Poniżej (tablica II) podajemy n. p. wyniki badania oleju turbinowego czterech turbin (A, B, C, D) zmontowanych w jednej z największych elektrowni w Polsce: Olej na turbinie „C" po przepracowaniu już powyżej 20 000 *godz*, wykazuje jeszcze doskonałe własności w porównaniu n. p. z wymaganiami V. D. E. V. wedle których ostateczną granicę stanowi liczba kwasowa powyżej 3 *mg KOH/g*, a liczba zmydlenia powyżej 6 *mg KOH/g*.

Oleje kablowe.

W przemyśle elektrotechnicznym z produktów naftowych mają jeszcze zastosowanie oleje kablowe, wchodzące w skład warstwy izolacyjnej kabla, które dotychczas (z małemi tylko wyjątkami) sprowadzono z zagranicy. W ostatnich czasach polski przemysł naftowy, wytworzył i te oleje w gatunku dorównującym najlepszym zagranicznym.

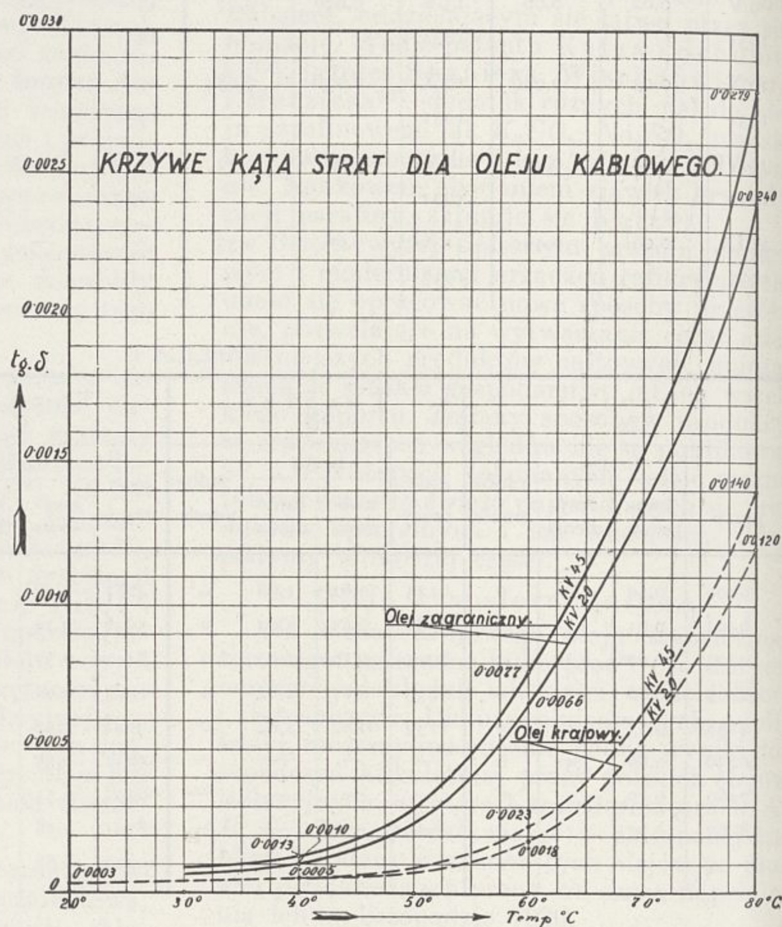
Wymagania, stawiane olejom kablowym, omawia S. Suknarowski[64]). Tutaj tylko pokrótce podamy najważniejsze żądania, określające własności dobrego oleju kablowego, który powinien wykazywać:

a) jak najniższy punkt krzepnięcia,
b) jak najmniejszy kąt stratności, także i w czasie starzenia się i możliwie niską stałą dielektryczną dla małej pojemności elektrycznej,
c) musi odznaczać się dużą odpornością na starzenie się.

Starzenie się oleju t. j. procesy wywołujące zmiany własności fizycznych i chemicznych podczas pracy, są spowodowane:

1) warunkami pracy przy fabrykacji kabli t. j. długotrwałem ogrzewaniem wobec powietrza,
2) mieszaniem oleju z żywicą,
3) działaniem pola elektrycznego, powodującego ciche wyładowania w gazach zawartych w masie impregnacyjnej i powstawaniem promieni ultrafioletowych, chemicznie bardzo czynnych,
4) wreszcie działaniem tychże gazów zwłaszcza tlenu, zaktywowanych wpływem pola, przyczem metale kabla, miedź i ołów odgrywają rolę przyspieszających katalizatorów.

Podane poniżej zestawienie własności oleju kablowego polskiego i zagranicznego z z uwzględniemiem procesu starzenia się, miarą którego jest liczba zesmalania się i kąty stratności w zależności od temperatury widoczne na wykresie na rycinie 1 (z powodu braku odpowiednich aparatów oznaczenie kąta stratności przeprowadziła Physikalisch-Technische-Reichsanstalt, w Berlinie) wskazują, że krajowy olej w niczem nie ustępuje zagranicznym produktom. Zagadnienie wytworzenia olejów kablowych, a więc wszystkich olejów izolacyjnych, należy wobec tego uważać za rozwiązane przez nasz przemysł.



Rycina 1.

TABLICA III

	Olej kablowy Zagraniczny	Olej kablowy Krajowy
Ciężar gatunkowy	0,937	0,927
Wiskoza przy 50°	25,50° E	25,65° E
„ „ 100°	2,74° E	2,84° E
Punkt krzepnięcia	— 11°	— 11°
Punkt zapłonu	234°	251°
Współcz. rozszerzalności. .	poniżej 7·10⁻⁴	poniżej 7·10⁻⁴
Liczba kwasowa.	0,06 *mg KOH/g*	0,06 *mg KOH/g*
Popiół	0%	0%
Wytrzymałość na przebicie	powyżej 250 *kV/cm*	powyżej 250 *kV/cm*
Liczba zesmalania po ogrzewaniu przez 500 *godz* w 130°	0,75 %	0,48 %

Asfalty drogowe.

Z rozwojem budowy dróg asfaltowych, szła równolegle praca badawcza nad ustaleniem własności materjałów, używanych do ich budowy. Dla asfaltów, otrzymywanych

[64]) Przegl. Elektrotechn. **16**, 459, (1934).

z ropy, zamiast stosowanych początkowo naturalnych jak n. p. „Trynidad", przewidywały normy pewne własności jak punkt zmięknienia, penetrację, ciągliwość, rozpuszczalność w CS_2, lotność, zawartość parafiny i t. p., przyczem normy te określały oznaczenie penetracji i ciągliwości tylko w jednej temperaturze (25°). Polskie asfalty drogowe, odpowiadały prawie w zupełności normom, z wyjątkiem tylko zawartości parafiny, nieco większej, niż w asfaltach meksykańskich, na podstawie czego starano się w pewnych kołach zdyskredytować je, jako nie nadające się do budownictwa drogowego. Podjęte jednak z wielu stron badania wykazały, że nieco większa zawartość parafiny nie ma znaczenia dla jakości asfaltów[65]) a cele samej kampanji, charakteryzują dobitnie prof. Suida i inż. Janisch[66]) pisząc dosłownie „Bei dem Kampf um den Absatz dieser Produkte (asfalty) werden Misserfolge verschiedenster Art zu Konkurrenzzwecken ausgenützt und ungünstige Eigenschaften als Ursache für das Versagen eines Bindemittels von der einen oder anderen Seite aufgezeigt. Aus diesem Wettbewerb heraus entstand auch die strittige Frage, ob ein gewisser Paraffingehalt eines Erdölasphaltes für dessen Eigenschaften schädlich, günstig oder ohne Einfluss sei. Der Paraffingehalt irgend eines Markenproduktes, wurde von anderer Seite benützt um dieses in seinem Ansehen zu schädigen".

Początkowo próbne odcinki dróg, wykonanych z krajowego asfaltu, wykazywały pewne usterki, tak z powodu małego doświadczenia w samem budownictwie, jak też własności pierwszych asfaltów drogowych, które w niskich temperaturach traciły własności wiążące i swą plastyczność, co w naszym klimacie, charakteryzującym się dużemi zmianami temperatury, miało zasadnicze znaczenie. Bliższe zbadanie asfaltów krajowych przez laboratorjum Drogowego Instytutu Badawczego, pod kierownictwem inż. Skalmowskiego[67]), wykazało, że asfalty krajowe cechują gorsze krzywe penetracji i ciągliwości, stanowiące miarę ich plastyczności, w porównaniu z asfaltami zagranicznymi i ta mniejsza odporność na wahania temperatury była przyczyną mniejszej trwałości pierwszych dróg, zbudowanych przy użyciu krajowego asfaltu, a nie jego większa zawartość parafiny. Po stwierdzeniu tego podstawowego faktu, udało się polskiemu przemysłowi naftowemu przez zmianę sposobu produkcji, uzyskać asfalt o nowych własnościach, w zupełności równorzędny z zagranicznymi asfaltami. Poniżej na tablicy IV podane liczby określające penetrację i ciągliwość starej i nowej produkcji asfaltów do powierzchniego maziowania, dobitnie uwidoczniają poprawę własności.

TABLICA IV.

Asfalt do powierzchniowego maziowania.

Penetracja	Stara produkcja	Nowa produkcja
w 25°	214°	215°
15°	68°	74°
5°	8°	24°
0°	3°	15°
— 5°	2°	9°
— 15°	0°	4°
ciągliwość	powyżej	powyżej
w 25°	100 cm	100 cm
0°	1,5 „	12 „
— 5°	0 „	5 „
punkt łamliwości według Fraassa	— 3°	— 22°

Drogi wykonane przy zastosowaniu uszlachetnionych krajowych asfaltów, zachowują się bardzo dobrze, co stwierdził inż. Skalmowski, pisząc w cytowanej już pracy dosłownie: „Asfalty o tak poprawionych własnościach, były użyte do celów powierzchniowych w okresie letnim 1932. Badania odcinków, przeprowadzone w okresie zimowym i na wiosnę 1933, wykazały zadowalający stan, oraz nie ujawniły podczas zimy podatności asfaltów do kruszenia się i odpryskiwania".

Przemysł naftowy uszlachetnił asfalty nie tylko do celów powierzchniowych, ale także dla wiążącego i wgłębnego asfaltowania, o czem świadczą poniżej podane własności odpowiednich gatunków w porównaniu z własnościami asfaltów zagranicznych tych samych sort.

[65]) Müller i Wandycz: Z badań nad wpływem parafiny na jakość asfaltu drogowego, Przemysł Naft. **8**, 361, (1933); Łahociński: O asfaltach z rop małopolskich, Przemysł Naft. **8**, 229, (1933).

[66]) Das Strassenwesen z. 6, (1928).

[67]) Drogowy Instytut Badawczy, Biuletyn Nr. 4, str. 59.

TABLICA V.

Asfalt	krajowy	zagraniczny	krajowy	zagraniczny	krajowy	zagraniczny
	I		II		III	
Punkt łamliwości według Fraassa	— 22°	— 20°	— 17°	— 10°	— 15°	— 5°
Penetracja w 25°	215°	180°	93°	85°	51°	38°
„ 15°	74°	67°	33°	33°	28°	17°
„ 0°	15°	14°	8°	5°	7°	3°
„ — 5°	9°	8°	6°	3°	5°	2°
„ — 15°	5°	4°	2°	1°	2°	1°
Ciągliwość w 25°	> 100 cm	> 100 cm	> 100 cm	> 100 cm	> 60 cm	> 60 cm
„ 0°	—	—	5,0 cm	6,5 cm	3 cm	4 cm
„ — 5°	5 cm	7,5 cm	2 cm	0 cm	—	—
Zastosowanie	Powierzchniowe asfaltowanie i do wyrobu emulsyj		Wiążące asfaltowanie		Wgłębne asfaltowanie	

Z podanych w tablicy V własności wynika, że krajowe asfalty drogowe w zupełności dorównują najlepszym markom zagranicznym, dzięki czemu w drogowem budownictwie, Polska jest całkowicie samowystarczalna.

Inne produkty naftowe.

Również inne produkty przemysłu naftowego jak oleje automobilowe, lotnicze i cylindrowe, wykazują ostatnio coraz szlachetniejsze własności, a badania laboratoryjne, jak i liczne doświadczenia w praktyce, potwierdziły zupełną równowartość krajowych produktów z najbardziej znanemi, pochodzenia zagranicznego. Dowodem tego jest:

1) prawie całkowite wyeliminowanie w lotnictwie oleju rycynowego i mineralnego pochodzenia zagranicznego, a zastąpienie go krajowymi smarami,
2) wprowadzenie nowego typu olejów automobilowych, o niskim punkcie krzepnięcia, które gatunkowo okazały się lepszemi od dawniej importowanych olejów ciemno-zielonych. O słuszności tej drogi rozwoju świadczy fakt, że i przemysł zagraniczny przechodzi też do produkcji olejów automobilowych jasno-żółtych,
3) wyniki bardzo korzystnego zachowania się polskiego oleju cylindrowego w porównaniu z olejami amerykańskiemi i uzyskane na parowozach i przy próbach przeprowadzonych przez P. K. P., o czem informuje „Polska Gospodarcza"[68]), pisząc: „z końcem marca br. odbyła się w Wydziale Nafty Ministerstwa Przemysłu i Handlu konferencja z udziałem delegatów: Ministerstwa Komunikacji, Związku Polskich Producentów i Rafinerów olejów mineralnych, Polskiego Eksportu Naftowego i „Polminu" w sprawie stosowania na parowozach P. K. P. krajowych olejów smarowych, w szczególności olejów cylindrowych do pary przegrzanej. Na konferencji stwierdzono, że prowadzone od kilku lat próby z olejami krajowymi, dają coraz lepsze rezultaty, jak również, że oleje z jednej z polskich rafineryj własnościami i zachowaniem się w cylindrach parowozów, nie ustępują w niczem używanym dotychczas olejom amerykańskim".

Produkty uboczne.

Jednym z najważniejszych produktów odpadkowych w przemyśle rafineryjnym jest t. zw. kwas odpadkowy, którego racjonalne wykorzystanie oddawna zajmowało techników naftowych. Podczas gdy dawniejsze próby szły w kierunku regeneracji kwasu siarkowego, względnie rozpuszczonego i niezmienionego oleju[69]), w Polsce, opracowano metody pozwalające na wydzielenie z kwasu odpadkowego sulfokwasów naftowych, znajdujących szerokie zastosowanie w przemyśle garbarskim[70]), tekstylnym, mydlarskim[71]) i farmaceutycznym[72]). Taki sposób przeróbki opatentowali Pilat i Sereda[73]), jakoteż Klipper, Suknarowski i Chierer[74]). Gąsiorowski zaś uzyskał patent na metodę otrzymywania środka pyłochłonnego[75]). Wedle patentu Bauera, Wischnowitzera i Burstina[76]), można przez ogrzewanie kwasu odpadkowego w autoklawach, rozdzielić kwas ten na olej, kwas siarkowy i asfalt. Patent Piotrowskiego i Winklera[77]), zajmuje się kwasem odpadkowym z rafinacji benzyn krakowych, z którego można wydzielić wyższe alkohole i inne produkty.

Drugim ważnym produktem odpadkowym jest ług, którego przeróbka polega na wydzieleniu soli sodowych sulfokwasów względnie kwasów naftenowych, albo na uzyskaniu wolnych kwasów przez wykwaszenie. Wydzielone jednak w ten sposób mydła względnie kwasy, zawierają 20—80% oleju, który można oddzielić przez ogrzewanie mydeł lub ługów pod ciśnieniem wedle patentu Suknarowskiego i na tej drodze otrzymać z jednej strony skoncentrowane mydła, a z drugiej olej smarowy.

Gaz ziemny.

Podstawowe znaczenie dla charakterystyki gazu ziemnego, ma oznaczenie jego wartości opałowej i temu zagadnieniu poświęcone są prace Leśniańskiego[78]), Leśniańskiego i Katza[79]), Klinga i Pfanhausera)[80], Jurkiewicza, Rosnera i Ochęduszki[81]).

W ostatnich latach poczyniliśmy też duże postępy na polu chemicznego zbadania składu gazu ziemnego, możliwości jego chemicznej przeróbki, jakoteż racjonalnego wykorzystania go jako paliwa.

Gaz ziemny można przerobić na drodze fizycznej i chemicznej. Z fizycznych metod najważniejszą jest otrzymywanie gazoliny, której produkcja w Polsce stale wzrasta. Z polskich metod odgazolinowania gazu ziem-

[68]) Przemysł Naft. **9**, 219, (1934).

[69]) Engler-Höfer, III tom, str. 823.

[70]) Stacja Doświadczalna Garbarsko-Białoskórnicza we Lwowie wypróbowała z dobrym skutkiem sulfokwasy dla celów garbarskich.

[71]) Emulsję wedle patentu Pilata i Seredy do mydeł benzynowych otrzymuje się przy użyciu sulfokwasów.

[72]) E. Neumanówna: O leczniczem zastosowaniu sulfokwasów naftowych i ich pochodnych, Czasopismo Towarzystwa Aptekarskiego we Lwowie, z. 1, (1934).

[73]) Pat. franc. 694236.

[74]) Pat. pol. 11030.

[75]) Pat. pol. 10316.

[76]) Pat. pol. 10541.

[77]) Pat. ang. 309718.

[78]) Przemysł Chem. **11**, 294, (1927).

[79]) Przemysł Chem. **11**, 134, (1927).

[80]) Przemysł Chem. **17**, 147, (1933).

[81]) Przemysł Naft. **9**, 197, 237, 277, (1934).

nego, ciekawy jest patent M. Nikla[82]), wedle którego odgazolinowuje się gaz ziemny przy pomocy szybko obracających się centryfug.

Gazolina, otrzymywana w gazoliniarniach, zawiera rozpuszczoną w sobie pewną ilość lekkich węglowodorów, jak propan, butan, a nawet etan. Ich zawartość powoduje dużą lotność gazoliny i wielkie straty przy manipulacji. Tak zwane urządzenia stabilizacyjne pozwalają oddzielić najlżejsze węglowodory od gazoliny, dając z jednej strony gazolinę stabilizowaną, a z drugiej lekkie węglowodory w stanie płynnym t. zw. płynne gazy[83]). Ostatnio zbudowały u nas dwie firmy w swoich gazoliniarniach urządzenia stabilizacyjne, przyczem i w tej dziedzinie spotykamy się z dorobkiem profesora Mościckiego, pod którego kierownictwem opracowano oryginalne urządzenia do tego celu[84]). Pfanhauser w swoim artykule[85]), podaje też próby stabilizacji gazoliny przy pomocy urządzenia „Metan".

Gaz ziemny ma doniosłe znaczenie nie tylko jako surowiec energji cieplnej, ale również jest materjałem wyjściowym dla wielu chemicznych produktów, które można otrzymać na drodze procesów: a) utlenienia, b) termicznego rozkładu i c) chlorowania.

Każdy z tych działów, opracowywali oryginalnie polscy autorzy, dokładny zaś przegląd prac ze szczególnem uwzględnieniem prac polskich, podał niedawno E. Holzman[86])

Powyższe zestawienie badań, patentów i prac dokonanych w pierwszem piętnastoleciu niezależności politycznej Państwa tak w dziedzinie naukowej, jak i technicznej wykazuje, że nasz dorobek tak na polu badań czysto teoretycznych, jak i technicznego rozwoju przemysłu rafineryjnego, dotrzymuje kroku zagranicy, zwłaszcza, jeżeli z przedstawionym dorobkiem zestawimy pierwsze ciężkie lata powojennej odbudowy niesłychanie zniszczonego przemysłu, skromne dotacje naszych pracowni naukowych i ilość kapitału i produkcji ropy, czyli krótko wielkość naszego przemysłu naftowego na tle skali światowej.

SUMMARY.

In the first part of the paper new research methods for the study of petroleum products are discussed, and certain operating advances developed in Poland are described.

The second part treats of the refining procedures of Polish petroleum products, with special reference to transformer, turbine, and cable oil, road-surface asphalts, and certain by-products.

82) Pat. pol. 8527.

83) J. Kozicki: Płynne gazy z gazów ziemnych, Przemysł Naft. 5, 529, (1930).

84) Pat. pol. 1173.

85) Przemysł Chem. 6, 341, (1922).

86) Przemysł Naft. 8, 533, 566, 599, 635, (1933).

Zależność pomiędzy ogniotrwałością pod obciążeniem materjałów ogniotrwałych szamotowych, a wielkością ziarn szamotu w masie[1])

Rapport de la résistance à des températures élevées et sous charge de matériaux en briques réfractaires et de la grandeur des grains de leur masse

Jerzy KONARZEWSKI i Stanisław RUSIECKI

Zakład Technologji Chemicznej Nieorganicznej Politechniki Warszawskiej

Nadeszło 30 maja 1934

Wstęp. Znaczenie oznaczania ogniotrwałości pod obciążeniem, jako jednej z cech charakteryzujących materjały ogniotrwałe, zostało szczegółowo opisane przez jednego z autorów[2]) i dlatego w tej pracy wystarczy przypomnieć jedynie podstawy tej metody badania.

Ogniotrwałością pod obciążeniem nazywa się temperaturę, w której próbka materjału ogniotrwałego (o średnicy 50 *mm* i wysokości 50 *mm*) poddana jednoczesnemu działaniu wzrastającej temperatury (8° na *min*) i stałego obciążenia (2 kg/cm^2 dla materjałów szamotowych) mięknie tak, że wysokość jej zaczyna się zmniejszać. Temperatura ta, w której materjał ogniotrwały traci charakter substancji stałej i zaczyna przechodzić stopniowo w stan ciekły, jest nieraz niższa o 300° — 400° od temperatury mięknięcia, oznaczanej jako ogniotrwałość materjału i wyrażanej w stożkach Segera, przy którem to oznaczeniu ogrzewa się próbkę nieobciążoną.

Celem pracy niniejszej było ustalenie zależności pomiędzy ogniotrwałością pod obciążeniem materjałów szamotowych, a wielkością ziaren szamotu w masie, w przypadku użycia do przygotowania różnych mas tych samych surowców. Badania te wykonano w następujący sposób:

Przygotowanie próbnych cegieł.

1) Część podanych niżej wiadomości została zreferowana na III Zjeździe Chemików Polskich we Lwowie.

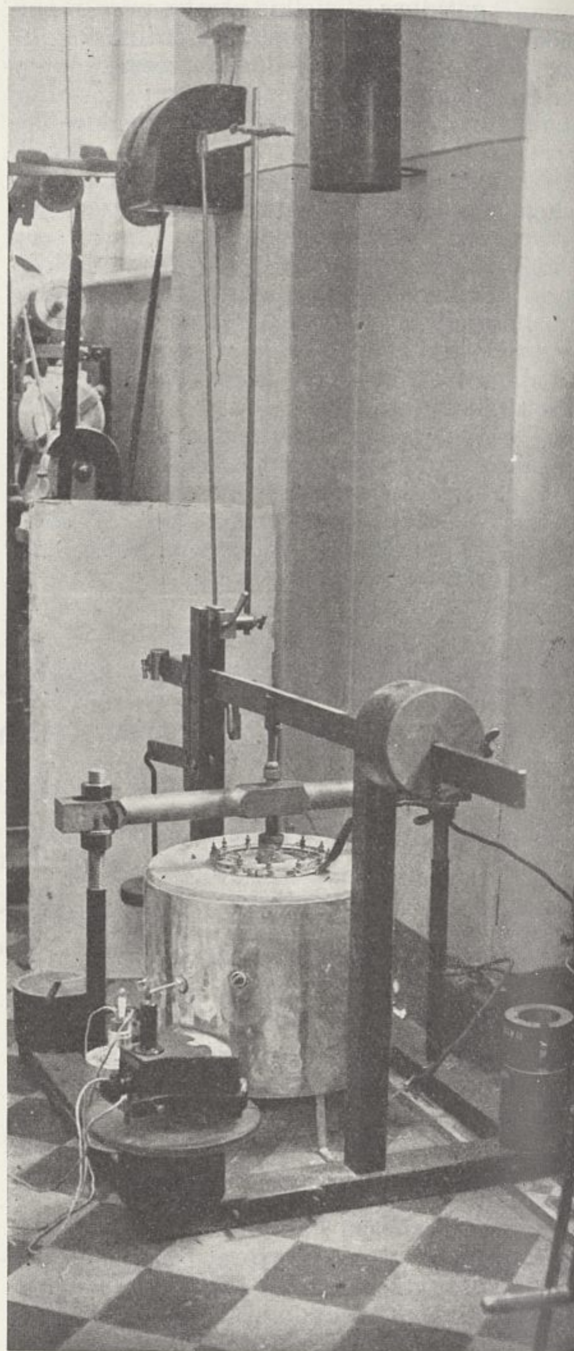
2) Przemysł Chem. 13, 170, (1929).

Próbne cegły przygotowano w postaci cegieł normalnych o wymiarach 250 . 120 . 65 *mm*, stosując techniczne metody przygotowania masy, formowania, suszenia i wypalenia. Do doświadczeń wybrano dwa rodzaje surowców: glinę rozwadzką z okolic Opoczna na materjał o ogniotrwałości s.S.32 (jako szamotu do tych mas użyto tej samej gliny, wypalonej w takich kawałkach, w jakich otrzymuje się ją z kopalni) oraz glinę ogniotrwałą i łupek ogniotrwały z Czechosłowacji na materjał o ogniotrwałości s.S.34. Dla dokładnego scharakteryzowania otrzymanych cegieł szamotowych wykonano następujące badania mas surowych i wypalonego materjału: analizę chemiczną, ogniotrwałość, analizę mechaniczną (mas surowych), skurczliwość całkowitą, porowatość i wytrzymałość mechaniczną na zginanie. Metody tych badań są podane we wspomnianym referacie[3]) względnie są tak znane, że nie wymagają opisu.

Wykonanie badań. Próbki do badań wycinano z wypalonych cegieł zapomocą wiertła djamentowego i doprowadzano do odpowiedniej wysokości zapomocą tarczy szlifierskiej. Próbki do badań miały wymiary: średnicę 50 *mm* i wysokość 50 *mm*.

Oznaczenie ogniotrwałości pod obciążeniem wykonano zapomocą nieco zmodyfikowanego przyrządu J. W. Mellor'a i B. J. Moore'a[4]), wykonanego według projektu jednego z autorów (rycina 1). Do badań użyto oporowego pieca elektrycznego z prętów silitowych również własnej konstrukcji. Podstawki (o średnicy 60 *mm*), na których ustawiano w piecu badane próbki oraz podkładki (o średnicy 60 *mm* i 45 *mm*) zapomocą których przenoszono obciążenie na próbkę, zostały wykonane z masy o składzie: 95% karborundu (średnica ziaren około 1 *mm*) i 5% gliny ogniotrwałej. Kształtki te formowano w formie żelaznej pod ciśnieniem 1500 kg/cm^2; po wysuszeniu wypalono je w *t* 1400°, a przed użyciem do badań ogrzewano w piecu do *t* 1500° pod obciążeniem około 10 kg/cm^2. Tak przygotowane podstawki i podkładki podczas ogrzewania pod obciążeniem 2 kg/cm^2 rozszerzają się równomiernie i nie miękną do *t* 1600°, co wykazały zarówno dawniejsze badania A. J. Dale'a[5]) jak i doświadczenia w pracy niniejszej, a są znacznie trwalsze od odpowiednich materjałów węglowych.

Temperaturę w piecu mierzono podczas badań zapomocą termopary platyno-platynorodowej wstawionej do środka pieca tak, że zlutowane końce drutów znajdowały się w odległości 2—3 *mm* od badanej próbki na poziomie odpowiadającym połowie jej wysokości. Dodatkowe pomiary temperatury wykonane w jednym z doświadczeń zapomocą pirometru optycznego Holborn'a Kurlbaum'a wykazały całkowitą zgodność z pomiarami zapomocą termopary. Ogrzewanie pieca regulowano zapomocą zmian natężenia prądu przez odpowiednie nastawienia transformatora, zasilającego piec.



Rycina 1.

Zmiany wysokości badanej próbki obserwowano na skali przyrządu zapomocą wska-

[3]) Przemysł Chem. 13, 168, (1929).
[4]) Trans. Ceram. Soc. England, 17, 360, (1917) oraz A. J. Dale, Trans. Ceram. Soc. England, 26, 138, (1927).
[5]) Trans. Ceram. Soc. England, 26, 145, (1927).

zówki, powiększającej je wielokrotnie w celu łatwiejszej obserwacji[6]).

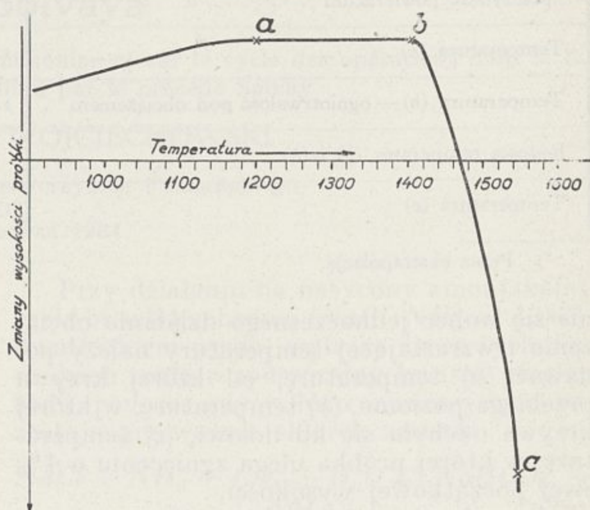
Na podstawie tych danych wykreślano krzywe w układzie prostokątnych osi współrzędnych, odkładając na osi odciętych temperaturę, a na osi rzędnych zmianę wysokości próbki w skali dowolnej. Wykres na rycinie 2 przedstawia krzywą, otrzymaną dla masy 12. Na krzywych tych podaje się najbardziej charakterystyczne temperatury a mianowicie: (*a*) temperaturę, od której krzywa przebiega poziomo, (*b*) temperaturę, w której krzywa z kierunku poziomego odchyla się ku dołowi — normy przyjmują tę temperaturę za ogniotrwałość pod obciążeniem — i (*c*) temperaturę, w której próbka ulega zgnieceniu o 4% swej początkowej wysokości.

Wyniki badań. Tablice I i II podają charakterystykę badanych cegieł szamotowych oraz ich ogniotrwałość pod obciążeniem.

Wnioski. Badania opisane wyżej wykazały, że:

1) istnieje duża zależność pomiędzy wielkością ziaren szamoty, a ogniotrwałością pod obciążeniem,

2) ogniotrwałość pod obciążeniem w przypadku użycia tych samych surowców jest



Rycina 2.

tem większa, im większy jest spółczynnik powierzchni masy,

3) jako charakterystykę materjałów ogniotrwałych, jeżeli chodzi o ich zachowa-

[6]) Obserwacja dotyczy zmian wysokości próbki badanej i stałej rozszerzalności podstawek karborundowych — w oznaczaniu ogniotrwałości pod obciążeniem nie przeszkadza to, gdyż chodzi wyłącznie o ustalenie odpowiednich temperatur.

TABLICA I.

Charakterystyka badanych cegieł szamotowych

(cegły wypalone w piecu przemysłowym do temperatury 1300°; stosunek gliny do szamotu 1 : 1).

Numer masy		1	2	3	4	9	10	11	12
Wielkość użytych ziarn szamotu	0 — 1 *mm*	+	+	+	—	+	+	+	—
	1 — 2 *mm*	—	+	—	+	—	+	—	+
	2 — 4 *mm*	—	—	+	+	—	—	+	+
Spółczynnik powierzchni masy[7])		43,6	34,8	36,2	29,8	49,5	33,6	32,3	29,8
Strata podczas prażenia		0,1				0,4			
Analiza chemiczna	SiO_2	57,2				53,3			
	TiO_2	1,8				1,7			
	Al_2O_3	35,9				40,9			
	Fe_2O_3	2,0				1,5			
	CaO	0,4				0,4			
	MgO	0,07				0,07			
Ogniotrwałość w s. S.		32				34/35			
Skurczliwość całkowita w %%		13,2	12,0	11,0	9,0	8,1	7,2	7,3	5,1
Porowatość w %%		12,9	17,5	18,1	24,1	26,3	27,0	26,6	27,2
Wytrzymałość mechaniczna na zginanie w kg/cm^2		139,0	98,6	65,9	35,7	144,5	92,6	70,2	27,7

[7]) Obliczony z analizy mechanicznej mas surowych zapomocą wzoru J. W. Mellor'a, Trans. Ceram. Soc. England **9**, 94, (1910); — oczywista, że wobec tego, iż kształt ziaren szamotu różni się znacznie od kuli, obliczony spółczynnik powierzchni może być uważany za jedynie przybliżoną miarę uziarnienia masy; użycie tego wzoru pozwala jednak na wyrażenie tej cechy masy zapomocą jednej liczby.

TABLICA II.
Ogniotrwałość pod obciążeniem badanych cegieł szamotowych.

Numer masy	1	2	3	4	9	10	11	12
Spółczynnik powierzchni	43,6	34,8	36,2	29,5	49,5	33,6	32,3	29,8
Temperatura (*a*)	1280^0	1240^0	1245^0	1200^0	1320^0	1270^0	1280^0	1200^0
Temperatura (*b*) — ogniotrwałość pod obciążeniem	1440^0	1400^0	1400^0	1280^0	1455^0	1420^0	1430^0	1405^0
Różnica temperatór (*b*) i (*a*)	160^0	160^0	155^0	80^0	135^0	150^0	150^0	205^0
Temperatura (*c*)	1580^0 *)	1560^0	1580^0 *)	1540^0	1580^0 *)	1560^0	1570^0	1545^0

*) Przez ekstrapolację.

nie się wobec jednoczesnego działania obciążenia i wzrastającej temperatury należy podawać (*a*) temperaturę, od której krzywa przebiega poziomo, (*b*) temperaturę, w której krzywa odchyla się ku dołowi, (*c*) temperaturę, w której próbka ulega zgnieceniu o 4% swej początkowej wysokości,

4) najbardziej charakterystycznemi są: temperatury (*a*) i (*b*) oraz różnica temperatur (*b*) i (*a*),

5) cegła ogniotrwała traci wartość jako materjał konstrukcyjny w temperaturze (*b*) i dlatego tę temperaturę należy przyjąć za t. zw. ogniotrwałość pod obciążeniem.

Oczywista, że cegła ogniotrwała traci wartość jako materjał konstrukcyjny w temperaturze (*b*) tylko w tym przypadku, gdy jest wystawiona na działanie wysokiej temperatury ze wszystkich stron; gdy cegła ogrzewana jest tylko z jednej strony, może spełniać swe zadanie konstrukcyjne nawet w temperaturach wyższych od temperatury (*b*), gdyż w murze ogniotrwałym następuje taki rozkład temperatur, że większa część cegieł ma temperaturę znacznie niższą od temperatury (*b*) a nawet (*a*).

Dodatkowe badania, wykonane podczas tej pracy wykazały, że w przypadku tej samej masy ogniotrwałość pod obciążeniem jest tem większa, im większe było ciśnienie, pod którem formowano cegły.

Pomiary temperatury w różnych miejscach ogrzewanych próbek wykazały, że różnica temperatury na powierzchni próbki (a więc temperatur podawanych w oznaczeniu ogniotrwałości pod obciążeniem) i we wnętrzu próbki, dla przyjętej prędkości wzrostu temperatury $8^0/min$, wynosi od 35^0 do 40^0. Mięknięcie materjału następuje zatem w temperaturze niższej od tej, jaką mierzymy w oznaczeniach ogniotrwałości pod obciążeniem, o czem należy pamiętać w przypadku projektowania pieców przemysłowych.

Zakończenie. Autorzy czują się obowiązani do wyrażenia swego podziękowania p. prof. dr. J. Zawadzkiemu za zgodę na wykonanie tej pracy w Zakładzie Technologji Chemicznej Nieorganicznej Politechniki Warszawskiej, oraz Zarządowi Fabryki Wyrobów Ceramicznych „Opoczno" S. A. za zgodę na wykonanie próbnych cegieł w fabryce Spółki w Opocznie i za okazaną pomoc przez poniesienie kosztów przygotowania i wypalenia cegieł potrzebnych do tych badań.

SUMMARY.

The relation between the refractoriness under load of grog fireclay bricks and the size of grog particles in the bodies.

Two groups of grog fireclays bricks were prepared on a commercial scale from two kinds of raw material. The bodies of the bricks contained 50% of fireclay and 50% of grog. The size of the grog particles was from O *mm* to 4 *mm*. The bodies of each group of bricks differed only in the size of the grog particles.

The bricks were tested for refractoriness under load. The conditions of the test were: size of test pieces 50 *mm* diameter and 50 *mm* high, rate of rise of temperature 8^0 per minute, load 2 kg/cm^2.

The difference in the refractoriness under load shown by bricks of the same group varies from 50^0 to 120^0, the softening point being higher for the bricks made from grog containing a larger proportion of smaller particles.

The work was done chiefly in order to ascertain the properties of grog fireclay bricks made in Poland.

Institute of Inorganic Technology
Polytechnic School
Warszawa.

O zupełnej regeneracji ługów salmjakowych i procesie kołowym otrzymwyania sody amonjakalnej metodą Solvaya

Sur la régénération complète des eaux-mères de sel ammoniac et sur le cycle des opérations dans la fabrication du carbonate de sodium par le procédé Solvay

ALFONS KRAUSE i JAN WOJCIECHOWSKI

Zakład Chemji Technicznej Uniwersytetu Poznańskiego

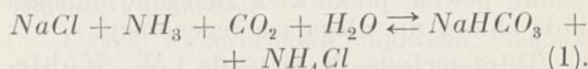
Nadeszło 5 czerwca 1934

W dobie współczesnej produkcja sody oparta jest prawie wyłącznie na metodzie opracowanej przez Solvaya. Walka konkurencyjna, która toczyła się w drugiej połowie XIX stulecia między metodą Leblanca, a metodą Solvaya, doprowadziła ostatecznie do zwycięstwa tej ostatniej. Przyczyn, które się na to złożyły, należy szukać w tem, że metoda Leblanca w porównaniu z metodą Solvaya była mało ekonomiczna. Przedewszystkiem zużywa ona znacznie więcej materjału opałowego (350 *kg* węgla na 100 *kg* sody), podczas gdy metoda Solvaya wymaga tylko 100 *kg* węgla licząc na 100 *kg* sody.

Pozatem niemożność racjonalnego zużytkowania produktów odpadkowych metody Leblanca stanowi jej drugą wadliwą stronę. Przez długi czas nie było nawet odpowiedniej metody regeneracji produktów odpadkowych powstałych w metodzie Leblanca, zwłaszcza jeśli chodzi o związki siarkowe, a gdy wreszcie, w roku 1885 Chance i Claus opracowali metodę regeneracji siarczku wapnia, metoda Solvaya była już do tego stopnia dojrzała, że nie potrzebowała się obawiać dawnego konkurenta.

Nie należy jednak sądzić, jakoby metoda Solvaya potrafiła w zupełności zużytkować swe produkty odpadkowe. W każdym podręczniku technologji chemicznej jak i w literaturze fachowej[1]) zwraca się uwagę na fakt, że chlor wprowadzony w formie soli kuchennej w metodzie Solvaya, stanowi stratę z powodu niemożności jego regeneracji. Nie jest to wprawdzie strata tak wielka, by mogła ujemnie wpłynąć na ekonomję metody Solvaya. Straty te najmniej się odczuwa, gdy fabryka może korzystać z gotowej miejscowej solanki. Mimo to jednak nie brakowało usiłowań, które zmierzały ku umożliwieniu regeneracji chloru, o czem świadczą liczne opublikowane prace w literaturze fachowej, niejednokrotnie opatentowane (patrz niżej).

Przy działaniu na nasycony amonjakalny roztwór soli kuchennej ($NaCl : NH_3 = 1:1{,}06$)[2]) dwutlenkiem węgla, wytrąca się w tych warunkach mało rozpuszczalny kwaśny węglan sodu, podczas gdy w ługu macierzystym pozostaje przeważnie chlorek amonu:



$$NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows NaHCO_3 + NH_4Cl \quad (1).$$

Kwaśny węglan sodu (bikarbonat) po odsączeniu i przemyciu praży się, przyczem tworzy się Na_2CO_3, a CO_2 ulega regeneracji.

Podobnie regeneruje się amonjak zawarty w kwaśnym węglanie sodowym w formie domieszek pochodzących z ługu macierzystego. Ług macierzysty, jak już wspomniano, zawiera przedewszystkiem NH_4Cl, jak również i składniki, które powstały na skutek odwracalnej reakcji (wymiany) według równania (1), a więc NH_4HCO_3, wolny NH_3, $NaHCO_3$ oraz $NaCl$.

Regeneracja tego ługu macierzystego, nazywanego ługiem I, idzie w kierunku regeneracji tylko amonjaku. W tym celu ług macierzysty (ług I) dystyluje się z parą wodną i mlekiem wapiennem, wskutek czego odpędza się amonjak wolny oraz związany i następnie wprowadza do procesu początkowego.

Po odpędzeniu amonjaku pozostaje t. zw. ług chlorku wapnia (ług II), który po odstaniu od szlamu wapiennego, zawiera chlorek wapnia i sól kuchenną. Niekiedy ług ten przerabia się na stały chlorek wapnia, lecz ponieważ zapotrzebowanie tego ostatniego jest niewielkie, przeto fabryki naogół przeróbką tą się nie zajmują. Rezygnując z przeróbki ługu chlorku wapnia (ługu II) traci się oczywiście całkowitą ilość chloru, wprowadzonego do procesu Solvaya w postaci soli kuchennej. To więc stanowi ujemną stronę procesu Solvayowskiego, dlatego też w ciągu ostatnich 15-tu lat sprawa regeneracji ługów była tematem licznych badań naukowych. Starano się przedewszystkiem z ługu salmjakowego (ługu I) oddzielić chlorek amonu, co szłoby po linji regeneracji chloru.

W tym celu ług salmjakowy (ług I) można

[1]) Por. J. Kirchner: Die Sodafabrikation nach dem Solvayverfahren XI, Lipsk, 1930.

[2]) Por. H. Ost, Technologja chemiczna, Warszawa 1922 r. str. 87.

oziębić[3]) lub odparować[4]), by ostatecznie wydzielić stały chlorek amonowy. Najwięcej zwolenników znalazła metoda odparowania, polegająca na tem, że ług I po odpędzeniu amonjaku wolnego i zawartego w formie kwaśnego węglanu amonowego, jak i również powstałego naskutek podwójnej wymiany między chlorkiem amonowym a kwaśnym węglanem sodowym, zagęszcza się do takiej objętości, by po ostudzeniu roztworu salmjak (NH_4Cl) wykrystalizował, zaś sól kuchenna została w roztworze.

Sprawę tę dokładnie omówił A. Krause[5]) wykazując przedewszystkiem, że najwyższa wydajność chlorku amonu jaką można osiągnąć, wynosi 69% NH_4Cl. Reszta chlorku amonu, która zostaje w roztworze z solą kuchenną (ług III) może być jedynie przerobiona na amonjak przez dystylację tegoż ługu z mlekiem wapiennem. Pozostaje w tym przypadku pewna, jakkolwiek znacznie mniejsza ilość chloru nie ulegająca regeneracji.

Toteż metoda W. Gluuda i W. Köhlera[6]) stara się zapobiec tym stratom w ten sposób, że ług III, który stanowi w temperaturze pokojowej nasycony roztwór soli kuchennej i chlorku amonu, odparowuje się do suchości, a na suchą pozostałość działa tym samym ługiem III w temperaturze 115°. Temperatura ta jest bowiem punktem wrzenia nasyconego wodnego roztworu chlorku amonowego i soli kuchennej, zawierającego w tych warunkach 18 *g* $NaCl$ + 73 *g* NH_4Cl na 100 *g* wody. Z roztworu tego krystalizuje po ostudzeniu, jak już wyżej wspomniano, chlorek amonowy w ilości około 69% NH_4Cl. Sposób postępowania Gluuda i Köhlera da się oczywiście powtarzać i w ten sposób doszłoby się, praktycznie biorąc, do prawie zupełnej regeneracji chloru. Metoda ta jest, jak wynika z jej opisu, bardzo uciążliwa i z tego powodu nie znalazła zastosowania w praktyce.

Sposób pośredniej regeneracji ługów salmjakowych.

W roku 1931 udało się B. Niklewskiemu i A. Krausemu[7]) rozwiązać zagadnienie regeneracji ługów salmjakowych, aczkolwiek w sposób pośredni. Wykazali oni bowiem, że $CaCl_2$ nadaje się, jako nawóz pod buraki cukrowe. Buraki cukrowe są bowiem wrażliwe na chlor. Doświadczenia[8]) przeprowadzone w tym kierunku z młodemi kiełkami buraków cukrowych w kulturach wodnych doskonale oświetliły korzystny wpływ chlorku wapnia na rozwój korzeni. Podobne doświadczenia polowe[9]) przeprowadzone przez Wielkopolski Związek Kół Doświadczalnych w różnych okolicach Wielkopolski przy zastosowaniu chlorku wapnia pod buraki cukrowe, jako nawozu, dały poważną zwyżkę plonów. Chcąc jednak zastosować $CaCl_2$, jako nawóz pod buraki, trzeba go zmieszać według wspomnianego patentu z fosforytami, by zmniejszyć jego hygroskopijność. Potrzebny natomiast do tego nawozu $CaCl_2$ otrzymuje się z co dopiero omówionego ługu II.

A. Krause i M. Bronowski[10]) opracowali, specjalnie w tym celu, sposób oddzielenia chlorku sodu od chlorku wapnia, polegający na różnicy rozpuszczalności obu soli. Sól kuchenna po zagęszczeniu ługu zawierającego $CaCl_2$ i $NaCl$ (ług II) do pewnej koncentracji chlorku wapnia, prawie całkowicie się wytrąca. Można ją wtedy oddzielić, a po oddzieleniu jej, roztwór zagęszcza się przez odparowanie, przyczem chlorek wapnia krystalizuje jako $CaCl_2 \cdot 6H_2O$.

Tym sposobem sprawa zużytkowania chlorku wapnia jako produktu odpadkowego byłaby całkowicie rozwiązana, a oddzielona sól kuchenna mogłaby wrócić do procesu. Zastosowanie tego nawozu pod buraki cukrowe jest jednak ze względu na złą konjunkturę w rolnictwie w tej chwili mało aktualne. Regenerowanie więc ługów w tym kierunku niema dostatecznie pomyślnych widoków.

Sposób bezpośredniej regeneracji ługów salmjakowych.

Niezależnie od wyżej opisanych prób zużytkowania produktów odpadkowych w procesie Solvaya prowadziliśmy badania w kierunku regeneracji chemicznej, które ostatecznie doprowadziły do pozytywnych rezultatów.[11]) Nasza metoda regeneracji tyczy się właściwie przeróbki ługu III po chlorku amonowym, t. zw. posalmjakowego, który stanowi nasycony roztwór soli kuchennej i chlorku amonu.

Jak już wyżej wspomniano, według badań

---

[3]) Schreib, pat. niem. 335532 (1918); Rhenania Verein Chem. Fabr., pat. niem. 376793 (1923) i 387942 (1924); I. G. Farbenindustrie A. G. Frankfurt a/M.; pat. niem. 440918 (1927); L'air liquide, Société anonyme pour l'Exploitation des Procédés G. Claude, pat. ang. 160172 (1921), Bad. Anilin u. Soda-Fabrik, pat. niem 392036 (1924).

[4]) Elektrownia Lonza w Bazylei, pat. szwajc. 87965 (1920); Bad. Anilin u. Soda-Fabrik, pat niem. 37890 (1923); W. H. Dahmen pat. am. 1527027 (1926).

[5]) A. Krause, Przemysł Chem. 11. 625—628 (1927).

[6]) Ber. Ges. Kohletechnik, z. 16 — 17, 1920/1921. Mülheim (Ruhr).

[7]) B. Niklewski i A. Krause, pat. polski 13474 (1931).

[8]) B. Niklewski i A. Krause, wyniki dotychczas nie opublikowane (Zakład Fizjologji Roślin i Chemji Rolnej U. P.).

[9]) B. Niklewski; wyniki nieopublikowane.

[10]) A. Krause i M. Bronowski: praca dotychczas nieopublikowana.

[11]) Jan Wojciechowski, praca dyplomowa Poznań 1929 r. (Zakład Fizjologji Roślin i Chemji Rolniczej U. P.)

A. Krausego[12]), z ługu I po kwaśnym węglanie sodowym można otrzymać około 69% NH_4Cl, o ile ług ten zagęścimy do takiego stopnia, który odpowiadałby najwyższemu nasyceniu chlorku sodu i chlorku amonu w temperaturze 115°. Po ostudzeniu nasyconego w tych warunkach roztworu, krystalizuje NH_4Cl w ilości wynikającej z różnicy zawartości chlorku amonowego w 115° i zawartości chlorku amonu w ługu posalmjakowym (ług III) ostudzonym do temperatury pokojowej.

Jeżeli ług pokrystalizacyjny oziębi się do 24°, wówczas otrzymujemy wydajność już wyżej wspomnianą 69% NH_4Cl, ustaloną przez A. Krausego. W fabryce nie przestrzega się jednak ściśle studzenia ługu do pewnej temperatury, lecz jest to zależne od pory roku, tak że ilość wykrystalizowanego chlorku amonu waha się w pewnych granicach, około wyżej wspomnianej liczby 69%.

Zdając sobie z tego sprawę, zbadaliśmy przedewszystkiem rozpuszczalność obu soli w wodzie w granicach temperatur od 30° do —2°, t. zn. mniejwięcej w granicach tych temperatur, do których ług salmjakowy, zależnie od pory roku, mógłby się ostudzić.

Wyniki tych doświadczeń zawarte są w następującej tablicy I:

TABLICA I.

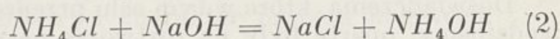
W 100 g wody rozpuszcza się równocześnie

w t od —2° C do —1° C rozp. się	23,88 g	$NaCl$	+	16,07 g	NH_4Cl
6	„	23,99	„	„	+19,23	„	„
10	„	24,05	„	„	+19,35	„	„
15	„	24,21	„	„	+20,61	„	„
18	„	24,15	„	„	+22,50	„	„
20	„	23,89	„	„	+22,98	„	„
30	„	23,78	„	„	+26,66	„	„

Widzimy więc z powyższej tablicy, że rozpuszczalność chlorku amonu z podwyższeniem temperatury wyraźnie wzrasta, podczas gdy rozpuszczalność soli kuchennej pozostaje mniej więcej w tych samych granicach.

Do badań, które dotyczą regeneracji ługu III, korzystaliśmy z ługu posalmjakowego (ług III) nasyconego w 15°, zawierającego w 100 *g* wody 24,21 *g* $NaCl$ i 20,61 *g* NH_4Cl. Ług ten zawierający Na, NH_4 i Cl obejmuje właściwie te same składniki, co początkowy nasycony amonjakalny roztwór soli kuchennej, który się sporządza w fabryce sody. Biorąc to pod uwagę uważaliśmy jako najprostsze, zamienić chlorek amonu zawarty w ługu posalmjakowym (ług III) na wolny amonjak, i wtenczas mielibyśmy roztwór soli kuchennej i amonjaku, o który właśnie w fabryce sody chodzi.

Zamiana chlorku amonu na amonjak najłatwiej da się przeprowadzić przy użyciu ługu sodowego w myśl równania:



$$NH_4Cl + NaOH = NaCl + NH_4OH \quad (2)$$

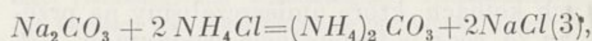
Użyty wodorotlenek sodowy zawierał 99,5% $NaOH$.

Ponieważ w przypadku ługu III mamy do czynienia z nasyconym roztworem chlorku amonu i chlorku sodu, nowy roztwór staje się na skutek wymiany z ługiem sodowym przesycony, tak że nadmiar soli kuchennej wytrąca się. Należałoby więc oddzielić stałą wykrystalizowaną sól kuchenną, a roztwór wysycić amonjakiem gazowym aż do równoważnej ilości $NaCl : NH_3 = 1 : 1$, a raczej 1 : 1,06, jak podaje H. Ost[13]), a to ze względu na nieuniknione straty amonjaku w fabryce sody.

Przekonaliśmy się, że powyższa reakcja działania równoważnych ilości $NaOH$ i NH_4Cl gładko przebiega, mimo wydzielającej się stałej soli kuchennej.

Użycie wodorotlenku sodowego, chociażby w formie sody kaustycznej, jest jednak nieodpowiednie ze względu na zbyt wysoką cenę produktu.

Z tych powodów staraliśmy się wymianę przeprowadzić odpowiedniejszym, a przedewszystkiem tańszym sposobem i uważaliśmy, że w tym celu powinien się najlepiej nadawać węglan sodu, soda techniczna, produkt bezpośrednio otrzymywany w fabryce sody amonjakalnej. Jest rzeczą wiadomą, że stężenie jonów OH' roztworu węglanu sodu starczy, by z soli amonowych wydzielić amonjak. Istotnie przekonaliśmy się, że w rozcieńczonych roztworach chlorku amonu wymiana ta zachodzi całkowicie i to w myśl równania:



$$Na_2CO_3 + 2\,NH_4Cl = (NH_4)_2\,CO_3 + 2NaCl \quad (3),$$

natomiast w nasyconych roztworach chlorku amonu i chlorku sodu, jakich właśnie dotyczy zamierzona regeneracja, wymiana z węglanem sodu nie zachodzi całkowicie. Reakcja według równania (3) jest w tych warunkach odwracalna.

Trzeba było zatem pomyśleć o wymianie z węglanem sodu roztworów bardziej rozcieńczonych; sprawa ta o tyle się pomyślnie składa, że roztwór nasycony chlorku sodowego i chlorku amonowego (ług III) można było rozcieńczyć wodą, gdyż przy wymianie roztworu nasyconego nadmiar soli kuchennej, jak już wspomniano, krystalizuje. Wydawało się rzeczą najprostszą, nasycony roztwór soli kuchennej i chlorku sodu (ług III) rozcieńczyć wodą do tego stopnia, by po wymianie z sodą był właśnie nasycony solą kuchenną.

W tych warunkach, jak się przekonaliśmy, wymiana między chlorkiem amonu a sodą

---

12) A. Krause, l. c.

13) H. Ost, l. c.

zachodzi całkowicie, zaś roztwór po wymianie jest nasycony solą kuchenną.

Doświadczenia, które w tym celu przeprowadziliśmy, oparte były na roztworze nasyconym chlorkiem amonu i chlorkiem sodu w 15°. Roztwór ten zawiera w 100 *g* wody 24,21 *g* $NaCl$ + 20,61 *g* NH_4Cl, lub po uwzględnieniu jego ciężaru właściwego (1,158) w 100 cm^3 roztworu — 19,36 *g* $NaCl$ + 16,48 *g* NH_4Cl. Z 16,48 *g* NH_4Cl można otrzymać 5,23 *g* NH_3. Dla przemiany tej ilości chlorku amonu na sól kuchenną i amonjak, względnie węglan amonu (patrz równanie 3), potrzeba 16,3 *g* 100% Na_2CO_3, względnie 16,7 *g* sody kalcynowanej, która wykazała według analizy 98% Na_2CO_3. Tablica rozpuszczalności soli kuchennej i amonjaku w określonej objętości i temperaturze 15° podana przez Schreiba[14]), wskazuje wprawdzie na dowolny ilościowy dobór obu składników, jednakże ze względu na najkorzystniejszą wydajność kwaśnego węglanu sodu, 100 cm^3 amonjakalnego roztworu soli kuchennej powinno według Osta[15]) zawierać 26,5 *g* $NaCl$ i 8,16 *g* NH_3.

Ponieważ nasycony roztwór ługu III po wymianie z Na_2CO_3 zawierałby sól kuchenną w ilości odpowiadającej 37,37 *g* na 100 cm^3, przeto trzeba było nasycony roztwór (ług III) rozcieńczyć 41 cm^3 wody według proporcji 26,5 : 100 = 37,37 : x.

W tym celu bierze się 100 cm^3 nasyconego roztworu chlorku amonu i chlorku sodu (15°, ług III) + 41 cm^3 wody i dodaje 16,7 *g* sody kalcynowanej, jako ilość potrzebną do całkowitej wymiany z chlorkiem amonowym. Badanie te przeprowadziliśmy skrupulatnie, sporządzając mieszaninę w szczelnie zamkniętych kolbach, które umieszczaliśmy na przeciąg 24 *godz* w termostacie wodnym w 15°. Po upływie tego czasu roztwór staje się klarowny, jedynie na spodzie znajduje się nieco osadu, prawdopodobnie są to zanieczyszczenia pochodzące z sody kalcynowanej, jednak objętość jest większa, bo zamiast 141 cm^3 otrzymaliśmy 144 cm^3 roztworu. Z tego powodu rozcieńczaliśmy 100 cm^3 ługu III 38 cm^3 H_2O, co w powyższych warunkach daje właśnie razem 141 cm^3 roztworu, który nazywamy w dalszym ciągu ługiem IV.

Wspomniany osad zebrano dokładnie na sączku, odsączono i suszono w 100°. Waga jego wynosiła 0,5 *g*, a skład osadu był następujący:

0,077 *g* $NaCl$
0,027 *g* Na_2CO_3
0,377 *g* $CaCO_3$.

Z przeliczenia wynika, że użyta soda jest 97,75%-owa, co też istotnie w uprzedniej analizie stwierdzono.

[14]) Fodotieff, Schreib, patrz H. Ost, l. c.
[15]) H. Ost, l. c.

Z kolei, po zanalizowaniu roztworu otrzymaliśmy następujące wyniki przeliczone na objętość 141 cm^3 roztworu (ług IV), co odpowiada ilościom zawartym w 100 cm^3 ługu III:

TABLICA II.

Ilość amonjaku otrzymana po oddystyl. roztw.	5,31 *g* NH_3
Ilość amonjaku otrzymana przy dystyl. roztw. z ługiem	5,31 *g* NH_3
Ilość amonjaku otrzymana wprost przez zmiareczkowanie.	5,25 *g* NH_3
W 100 cm^3 ługu III (lub 141 cm^3 ługu IV) było	5,23 *g* NH_3
Ilość chloru otrzymana przez zmiareczkowanie	22,53 *g* Cl
co odpowiada.	37,15 *g* $NaCl$
W 100 cm^3 ługu III (lub 145 cm^3 ługu IV) było	22,66 *g* Cl
co odpowiada.	37,37 *g* $NaCl$

Z powyższych danych wynika więc, że ług ostatni, posalmjakowy (ług III) zupełnie dobrze można zamienić na roztwór amonjakalny soli kuchennej, który należy dosycić tylko amonjakiem gazowym, by otrzymać gotowy roztwór do wysycania dwutlenkiem węgla. Należało tylko stwierdzić jeszcze, czy w tym przypadku otrzymamy po wysyceniu dwutlenkiem węgla tę samą wydajność kwaśnego węglanu sodu, co z nasyconego amonjakalnego roztworu soli kuchennej, sporządzonego wprost ze składników w stosunku 1 $NaCl$: 1,06 NH_3. Okazało się, że w obu przypadkach otrzymuje się ze 100 cm^3 roztworu 14,5 — 15 *g* suchego kwaśnego węglanu sodowego.

O tyle nasz ług (ług IV) przedstawia się korzystniej aniżeli czysty amonjakalny roztwór soli kuchennej, że zawiera już pewną ilość dwutlenku węgla (w formie $(NH_4)_2CO_3$), a to z racji użycia sody do uwolnienia amonjaku z chlorku amonu. Możliwość całkowitej regeneracji ługów salmjakowych w fabryce sody amonjakalnej, stwarza zupełnie nowe warunki dla metody Solvaya. Nie zachodzi już potrzeba dystylacji ługu salmjakowego z mlekiem wapiennem, wobec czego kolumny dystylacyjne stają się w danym przypadku zbędne. Również i wapno palone wytwarzane z racji zapotrzebowania dwutlenku węgla w fabryce sody, okazuje się zbyteczne i może być przeznaczone dla oddziału produkującego sodę kaustyczną. Jak widzimy z powyższych badań, metoda regeneracji ługów salmjakowych nadaje procesowi Solvaya charakter procesu kołowego.

Streszczenie wyników.

Patent polski 13474 B. Niklewskiego i A. Krausego rozwiązuje sprawę regeneracji ługów salmjakowych w sposób pośredni. Po odpędzeniu amonjaku z ługów salmjako-

wych przez dystylację z parą wodną i mlekiem wapiennem, pozostały ług chlorku wapnia (ług II), po sklarowaniu od szlamu wapiennego, zagęszcza się do pewnej koncentracji, w której krystalizuje sól kuchenna. Po oddzieleniu soli kuchennej, przez dalsze zagęszczenie pozostałego ługu, otrzymuje się $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, który zmieszany z mączką fosforytową służy jako nawóz pod buraki cukrowe.

Sposób chemiczny zupełnej regeneracji ługów salmjakowych, polega na tem, że ług salmjakowy po odsączeniu kwaśnego węglanu sodu (ług I) uwalnia się wpierw przez ogrzewanie od amonjaku. Chodzi tu o regenerację amonjaku z kwaśnego węglanu amonowego i amonjaku wolnego, jak również i powstałego na skutek podwójnej wymiany chlorku amonu z kwaśnym węglanem sodowam.

Wolny od amonjaku ług salmjakowy (ług I), zawierający NH_4Cl i $NaCl$, przerabia się na salmjak (NH_4Cl). W tym celu zagęszcza się ług I aż do punktu nasycenia chlorkiem sodowym.

Po ostudzeniu ługu I krystalizuje tylko NH_4Cl, podczas gdy $NaCl$ pozostaje w roztworze. Po wykrystalizowaniu chlorku amonu pozostaje ług salmjakowy III, który stanowi nasycony roztwór $NH_4Cl + NaCl$, zawierający n. p. w 15° 24,21 g $NaCl$ i i 20,61 g NH_4Cl w 100 g wody. Ług posalmjakowy (ług III) zamienia się następnie w nasycony amonjakalny roztwór soli kuchennej, mianowicie w ten sposób, że ług III zadaje się taką ilością wody oraz sody kalcynowanej, że po rozpuszczeniu się węglanu sodowego, odnośna mieszanina ługu III i wody jest nasycona pod względem soli kuchennej.

Roztwór ten należy dosycić tylko amonjakiem gazowym, uzupełniając jego zawartość w roztworze aż do stosunku $NaCl : NH_3 = 1 : 1{,}06$.

Nasycony obu składnikami roztwór przedstawia się, w porównaniu ze zwykłym nasyconym amonjakalnym roztworem soli kuchennej, o tyle korzystniej, że zawiera już pewną ilość CO_2 w formie $(NH_4)_2CO_3$. W związku z zupełną regeneracją ługów salmjakowych odpada zapotrzebowanie wapna palonego, które przy zwykłym trybie postępowania w procesie Solvayowskim, służy do regeneracji amonjaku przez dystylację z ługów salmjakowych.

Wyżej opisana metoda zupełnej regeneracji ługów salmjakowych nadaje procesowi Solvaya charakter procesu kołowego.

ZUSAMMENFASSUNG.

Die vollständige Regenerierung von Salmiaklaugen der Ammoniak-Sodafabriken und der Solvay-Kreisprozess.

Nach dem polnischen Patent Nr. 13474 (1931) von B. Niklewski und A. Krause ist eine indirekte Regenerierung der Salmiaklaugen möglich, indem man dieselben auf Chlorkalzium verarbeitet, welches mit Phosphoritmehl vermengt als Düngemittel für Zuckerrüben Verwendung findet.

Ein direktes Verfahren zur völligen Regenerierung von Salmiaklaugen, welches in der vorliegenden Arbeit näher beschrieben wird, beruht darauf, dass man die nach dem Abfiltrieren des Natriumbikarbonats erhaltene Salmiaklauge (I) zunächst durch Erwärmen von Ammoniak befreit. Es handelt sich dabei um Gewinnung des locker gebundenen Ammoniaks aus NH_4HCO_3, des freien Ammoniaks, sowie des durch doppelte Umsetzung von NH_4Cl und $NaHCO_3$ entstandenen Ammoniaks.

Die ammoniakfreie Salmiaklauge (I), die nur NH_4Cl und $NaCl$ enthält, wird auf Salmiak (NH_4Cl) verarbeitet. Zu diesem Zweck dampft man Lauge (I) bis zum Sättigungspunkt von $NaCl$ ein*). Beim Abkühlen der Lauge (I) kristallisiert NH_4Cl, wogegen $NaCl$ in Lösung bleibt. Nach dem Auskristallisieren von Ammoniumchlorid bleibt eine Salmiaklauge (III) als gesättigte Lösung von NH_4Cl und $NaCl$ zurück, welche z. B. bei 15° 24,21 g $NaCl$ + 20,61 g NH_4Cl in 100 g H_2O enthält.

Die Salmiakendlauge (III) lässt sich nun in eine gesättigte ammoniakalische Kochsalzlösung überführen, indem man die genannte Lauge (III) mit einer solchen Menge Wasser und kalzinierter Soda versetzt, dass nach vollständiger Auflösung und Umsetzung des Natriumkarbonats das Gemisch von Salmiakendlauge und Wasser (Lauge IV) in bezug auf $NaCl$ gesättigt ist. Nach entsprechender Sättigung mit Ammoniak entspricht dann Lauge IV einer gesättigten ammoniakalischen Kochsalzlösung, von welcher sie sich vorteilhaft durch einen gewissen Gehalt an Kohlensäure, als $(NH_4)_2CO_3$, unterscheidet.

Durch das angegebene Regenerierungsverfahren erfährt der Solvayprozess eine beträchtliche Umgestaltung. Der Bedarf an gebranntem Kalk fällt fort, die Ammoniakregenerierung (Destillation) mit Kalkmilch ist unnötig und das Solvayverfahren wird zu einem Kreisprozess.

Poznań, Institut für technische Chemie der Universität.

*) vergleiche A. Krause, Przemysł Chem. 11, 625, (1927).

Porównanie pomiarów ciepła spalania cieczy indywidualnych i mieszanin w kalorymetrze Junkersa i bombie kalorymetrycznej

Comparaison des résultats de mesures de la chaleur de combustion de liquides purs et de mélanges effectuées dans le calorimètre de Junkers et dans la bombe de Berthelot

Jan KRZYŻKIEWICZ

Chemiczny Instytut Badawczy — Dział Węglowy

Komunikat 57

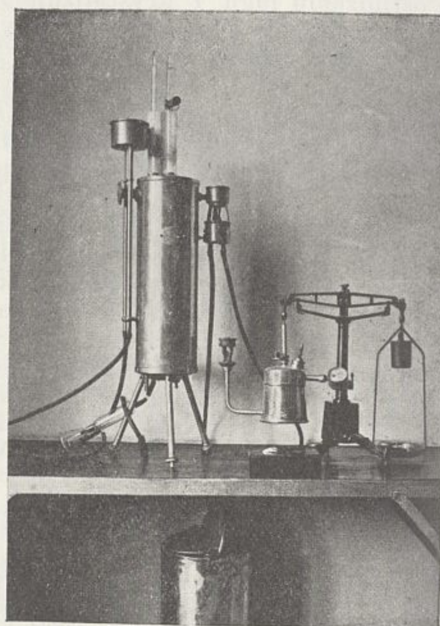
Nadeszło 7 czerwca 1934

Do przeprowadzenia oznaczeń wartości kalorycznej cieczy w technice niektórzy autorzy (Lunge-Berl, J. Brand) polecają stosować kalorymetr Junkersa, używany zasadniczo do badań gazowych.

Ponieważ w Chemicznym Instytucie Badawczym przeprowadzono szereg badań nad fizyko-chemicznemi własnościami różnych paliw ciekłych, skorzystaliśmy z tego, aby porównać metodę oznaczania ciepła spalania cieczy w kalorymetrze Junkersa oraz w bombie kalorymetrycznej. Znaną jest bowiem rzeczą, że dokładne oznaczenie ciepła spalania cieczy, szczególnie substancyj tak lotnych, jak benzyna, nie należy do łatwych i dlatego oznaczenie w poszczególnych pracowniach ciepła spalania zapomocą tej metody wymaga personelu dobrze zapoznanego z techniką prowadzenia tych pomiarów. Kalorymetr Junkersa w zasadzie nie nastręcza tyle trudności, a nawet pozornie jest bardzo prosty. Ponieważ jednak literatura przedmiotu, jeżeli chodzi o substancje ciekłe i różnorodne co do swego składu, nie jest zbyt obfita, wykonaliśmy szereg oznaczeń w przyrządzie Junkersa, aby je porównać z bardzo dokładnemi wynikami, otrzymanemi w bombie kalorymetrycznej zapomocą metody opracowanej przez H. Starczewską.

Rezultaty powyższych doświadczeń podano w pracy: Ciepło spalania mieszanek spirytusowych[1]). W okresie późniejszym wykonano szereg oznaczeń z innemi mieszankami spirytusowemi, przytem próbowano określić błędy popełnione w doświadczeniach z kalorymetrem Junkersa przy spalaniu cieczy indywidualnych[2]).

Metodyka pomiarów. Kalorymetr Junkersa jest przyrządem znanym i stosowanym przedewszystkiem do oznaczania ciepła spalania gazów, to też ograniczono się tylko do podkreślenia tych osobliwości, jakie występują przy oznaczaniu w nim ciepła spalania cieczy. Ciecz badana spala się w specjalnej maszynce przypominającej kuchenkę naftową „Primus" (rycina 1). Nadmieniamy, że do zamkniętej komory metalowej wlewa się ciecz badaną, przy pomocy pompki powietrznej (rowerowej) lub butli ze sprężonym azotem, wytwarza się w niej ciśnienie, które wypycha ciecz przez rurkę metalową i dyszkę do palnika, uprzednio rozgrzanego zapomocą spirytusu lub gazu. Pary cieczy wydobywają się z dyszki pod ciśnieniem, spalając się na rozżarzonej powierzchni palnika. Manometr metalowy o skali $0 \div 800$ *mm* słupa rtęci mierzy ciśnienie gazu nad cieczą. Po rozpaleniu palnika umieszcza się przyrząd na dokładnej wadze centygramowej, ustawionej przy kalorymetrze tak, aby palnik znajdował się w środku przyrządu, wewnątrz płaszcza którego przepływa woda. Gazy spalinowe oddają ciepło krążącej wodzie i uchodzą przez rurę wylotową. Większa część pary, zawartej w spalinach, skrapla się i wypływa przez otwór w dolnej pokrywie kalorymetru.



Rycina 1.

[1]) Przemysł Chemiczny 14, 457 (1930).

[2]) Krótki komunikat autora w powyższej sprawie wygłoszono na III Zjeździe Chemików Polskich we Lwowie w 1933 r.

Do obliczenia wartości kalorycznej są potrzebne następujące dane: 1) ilość wody, jaka przepłynęła podczas doświadczenia, 2) temperatury wody wchodzącej i wychodzącej z kalorymetru (mierzone co 1/2 *min*), 3) ilość skroplonej wody, 4) ilość cieczy, spalonej podczas właściwego pomiaru, 5) temperatura gazów spalinowych i temperatura otoczenia (mierzone co parę minut). Ustalenie ilości spalonej cieczy nie daje się uskutecznić przez zważenie maszynki przed i po doświadczeniu, lecz potrzeba podczas pomiaru uchwycić dwa położenia równowagi, gdy strzałka wagi przechodzi przez punkt zerowy skali. Te dwa momenty są właściwym początkiem i końcem pomiaru.

Bezpośrednio oznaczamy ciepło spalania (górna wartość kaloryczna) i poprawkę na ciepło, wytworzone przy skropleniu wody („poprawka na wodę") — ze wzorów:

$$\text{ciepło spalania } Q = \frac{W \cdot \Delta t}{M} \ Kal/kg,$$

gdzie: W — ilość wody w *kg*, M — ilość spalonej cieczy w *kg*, Δt — różnica temperatur wody wchodzącej i wychodzącej;

$p = \frac{600 \cdot W}{M}$, gdzie W — ilość skroplonej wody w *kg*, 600 Kal/*kg* — ciepło skroplenia 1 *kg* pary wodnej (w zaokrągleniu).

Wartość opałową U (dolna wartość opałowa) oznaczamy pośrednio: $U = Q - p$. Wyniki oznaczeń zależą przedewszystkiem od zupełnego i regularnego spalania cieczy w palniku, to też w przepisach firmy Junkersa jest zaznaczone, że badać można tylko te ciecze, które dystylują do 250° bez pozostałości i sadzy.

W praktyce natknęliśmy się na znaczne trudności, nawet przy cieczach lekkowrzących, do jakich należą mieszanki spirytusowe i te substancje, jakie wchodzą w ich skład (spirytus, eter, benzol i t. p.).

Przy załączonych przez firmę Junkersa dyszach o średnicy 0,3; 0,4 i 1 *mm*, stosując ciśnienie w granicach ok. 100 — 1100 *mm* słupa rtęci, nie zawsze można było otrzymać ostry, wyraźnie ukształtowany płomień palnika, świadczący o zupełnem spalaniu. Nieraz otrzymywano płomień miękki, błękitnawy, lekko świecący na końcach, albo całkowicie świecący, albo ciecz wogóle nie chciała się palić w palniku i gasła, pomimo silnego podgrzewania, co świadczyło, że dostarczona ilość ciepła była zamała, by utrzymać palnik w stanie stałego rozżarzenia i zapewnić równomierne i całkowite spalanie. Pozatem przy pewnych cieczach nawet przy całkowitem spalaniu zmieniało się natężenie płomienia (płomień „tętniący").

W celu usunięcia tych braków zastosowano inne dyszki o średnicach 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,2 i 1,4 *mm*. Dla każdej cieczy przeprowadzono próbne oznaczenia, zmieniając dysze i nadciśnienia w zbiorniku tak, aby otrzymać najbardziej prawidłowe działanie palnika. Należy zaznaczyć, że użycie nieodpowiedniej dyszki może prowadzić do otrzymania rezultatów niezgodnych z rzeczywistością i wytworzenia sadzy, osiadającej wewnątrz kalorymetru i zmniejszającej przewodnictwo cieplne ścianek.

Podstawowym warunkiem dokładności pomiaru jest zupełne, jednostajne spalanie się cieczy, które zależy, jak już częściowo wspomniano 1) od przebiegu dystylacji cieczy, 2) od składu i chemicznych własności, przytem charakterystyczny jest procentowy stosunek $C : H : O$, 3) od średnicy dyszy w palniku, 4) od ciśnienia wewnątrz przyrządu do spalań. Dwa pierwsze zastrzeżenia są związane z własnościami fizyko-chemicznemi cieczy, których zmienić nie można, dwa ostatnie dają się zmieniać w pewnych granicach i umożliwiają w ten sposób regulowanie do pewnego stopnia jakości i wielkości płomienia.

Pozatem oczywiście przestrzegano zwykłych warunków, stosowanych w pomiarach kalorymetrycznych Junkersa przy spalaniu cieczy: 1) różnica temperatur wody dopływającej i wypływającej zawierała się naogół w granicach 10° — 12° i nie podlegała większym wahaniom, 2) woda dopływająca posiadała temperaturę stałą, niższą od temperatury otoczenia, przytem ta różnica wahała się naogół w granicach od 1° do 4,8°, przeważnie wynosiła ok. 2 — 3°, 3) temperaturę gazów odlotowych starano się utrzymać zbliżoną do temperatury otoczenia.

Żeby zadość uczynić powyższym warunkom pomiarów, starano się w pomieszczeniu utrzymać jednostajną temperaturę, unikać szkodliwych ruchów powietrza, a wodę do chłodzenia pobierano ze zbiorników metalowych, zaopatrzonych w mieszadła. Zbiorniki znajdowały się w pokoju, gdzie przeprowadzano pomiary.

Zaznaczyć należy, że kalorymetr Junkersa jest przedewszystkiem dostosowany do badania gazów o cieple spalania nie przewyższającem naogół 9000 *Kal/m*³. Już w pomiarach gazu ziemnego powstają pewne trudności w spalaniu, w przypadku zaś gazolu[3]) należy stosować specjalne palniki lub zwiększyć dopływ powietrza. Intensywne spalanie cieczy powoduje niekiedy trudności w uzgodnieniu ilości przepływającej wody z warunkami podanemi powyżej w punktach 1 i 3, gdyż powierzchnia chłodząca rurek w kalorymetrze i czas zetknięcia może być zbyt krótki, aby osiągnąć całkowite schłodzenie spalin, zwłaszcza w

[3]) Frakcja propanowo-butanowa gazu ziemnego o cieple spalania ca 27000 *Kal/m*³.

przypadku, gdy zmuszeni jesteśmy zastosować dyszkę o dużej średnicy i znaczne nadciśnienie w zbiorniku. Przy badaniach gazów przepisy firmy Junkersa polecają stosować wodę o temperaturze zbliżonej do temperatury otoczenia i prowadzić pomiar tak, aby temperatury badanego gazu, powietrza użytego do spalania i gazów odlotowych były sobie równe. Do kalorymetru nie należy doprowadzać więcej niż 900 — 1000 *Kal/godz*, dostarczanych przez spalanie gazu. W pewnem przybliżeniu daje się to osiągnąć, jednak przy pomiarze popełniamy błąd, powstały wskutek różnicy w nasyceniu parą wodną powietrza, użytego do spalania i spalin, opuszczających kalorymetr[4]).

Podczas spalania cieczy powstają pewne trudności, gdyż naogół kalorymetr otrzymuje więcej ciepła, niż przy przeciętnych oznaczeniach gazowych. Przy spalaniach gazów otrzymywano zazwyczaj 400 do 600 *Kal/godz*, zrzadka wydzielenie ciepła dochodziło do 800. Przy cieczach normalnie spalających się otrzymywano przeciętnie od 700 do 1500 *Kal/godz*, jako maksymalne wydzielenie ciepła zaobserwowano 1650 (przepisy firmy Junkers polecają wywiązywać nie więcej, jak 1000 — 1200 *Kal/godz*); przy cieczach trudno i kapryśnie spalających się wydzielenie ciepła spadało do 300 — 200 (mieszanki JA, Sch, S — tablica II). O ile przy spalaniu cieczy użyje się wody o temperaturze otoczenia, to spaliny praktycznie nie zostaną ochłodzone do tej temperatury, i wtedy odpowiednia część ciepła gazów nie zostanie odebrana, a część pary wodnej nie ulegnie skropleniu. Obniży to wyniki zarówno ciepła spalania, jak i wartości opałowej cieczy. O ile w kalorymetrze zastosuje się wodę o temperaturze niższej od temperatury otoczenia, to wprawdzie spaliny zostaną oziębione dostatecznie, ale spowodować to może wykroplenie dodatkowych ilości pary wodnej, zawartej w spalinach podczas oziębiania od temperatury otoczenia do temperatury wody wchodzącej, przez co powiększy się ciepło spalania i ilość skroplonej wody.

W ten sposób kompensuje się jednak częściowo błąd pomiaru, dlatego też przepisy firmy polecają przy spalaniu cieczy stosować wodę o 4° niższą od temperatury otoczenia. W naszych oznaczeniach stosowano wodę o dość różnych temperaturach początkowych, jak również różnie ochładzano spaliny, starając się znaleźć optimum warunków pomiaru. Jednak podkreślić należy, że rezultaty pomiaru zależały przedewszystkiem od przebiegu samego procesu spalania, jak wynika z pomiarów (tablica II), które szczegółowo są omawiane w dalszej pracy. Tablica I podaje kilka typowych przykładów zmiany temperatur przy spalaniu gazów i cieczy:

TABLICA I.

	Temperatury °C				
	wody wchodzącej	wody wychodzącej	spalin	otoczenia	gazu
gaz miejski. . .	20,670	30,622	21,9	22,4	22,8
„ „	20,142	26,427	21,0	21,2	21,0
ciecz - mieszanka DB[5])	14,713	25,584	17,7	18,5	—
ciecz - mieszanka Sch	16,390	30,212	19,3	18,3	—
ciecz - mieszanka DA	17,707	28,273	20,0	18,9	—
ciecz benz. 1	16,638	26,872	19,2	18,2	—
ciecz miesz. W.	18,659	25,614	20,6	18,8	—

[5]) Skład mieszanek podano poniżej.

Jak wynika z zestawienia stosunki temperatur naogół korzystniej układają się przy badaniu gazów, niż przy badaniu cieczy, gdyż przy gazach można dowolnie regulować wielkość płomienia i dopływ powietrza do palnika, nie zmieniając jakości płomienia i pożądanych warunków pomiaru. W przypadku cieczy osiągnięcie pożądanych warunków pomiaru okazało się przeważnie dość utrudnione. Najważniejszem zagadnieniem było otrzymanie całkowitego i jednostajnego spalania, przytem wielkość płomienia przy mieszankach dawała się regulować w dość wąskich granicach nawet przy zastosowaniu odpowiedniej dyszki i nadciśnienia w zbiorniku, przez co nie można było odpowiednio dostosować innych warunków pomiaru.

Ostateczny wynik pomiarów uzależniony jest również w pewnej mierze od dokładności wykonywanych czynności fizycznych. Stosując wagę, jaką załącza firma, można przy ostrożnem ważeniu osiągnąć dokładność ± 0,01 *g*, ale niewykluczone jest odchylenie ± 0,02 *g*, co w wynikach końcowych przy spalaniu 5 — 10 *g* cieczy dałoby około 0,25% błędu. W rzeczywistości jednak trudno jest oznaczyć wielkość błędu ważenia, gdyż palnik przyrządu, podlegającego ważeniu jest rozżarzony i ulega ustawicznemu działaniu prądów powietrza, wchodzącego do kalorymetru. Wprawdzie dwukrotne uchwycenie momentów równowagi powinno częściowo skompensować błędy ważenia, jednak nie można być pewnym, że to zawsze następuje[6]).

[4]) Ten systematyczny błąd został usunięty w automatycznym kalorymetrze Junkersa do ciągłego badania gazów, model 1930 r. — dzięki zastosowaniu ciągłego przepływu wody, która wyrównuje temperatury badanego gazu, spalin i powietrza, przytem te ostatnie ulegają całkowitému nasyceniu parą wodną przed wejściem do komory spalinowej. Podobne urządzenie nie zostało zastosowane do perjodycznego badania gazów i cieczy.

[6]) Konieczne jest troskliwe uszczelnienie przyrządu do spalania, gdyż ulatnianie się powietrza i par cieczy wpływać

Ważenie wody chłodzącej następowało na specjalnej wadze o nośności do 10 *kg* z dokładnością do 0,3 — 0,5 *g;* ewentualny błąd nawet przy dwukrotnem ważeniu nie miał wpływu na rezultaty pomiarów.

Przy odczytaniach termometrów można popełniać błędy w granicach od 0 — 0,5%, przyjmując, że poszczególne odczyty mogą się różnić 0° ± 0,01° — ± 0,02°. Naogół maksymalne błędy stąd powstałe nie powinny przekraczać 0,2 — 0,3%.

Największe stosunkowo wychylenie zaobserwowano w oznaczeniach ilości skroplonej pary wodnej (oznaczenia wykonywane były wagowo, nie objętościowo). Spowodowane one były przedewszystkiem, tak samo jak przy pomiarach ciepła spalania, różnicami w ilości, temperaturze i stopniach nasycenia parą wodną powietrza i spalin. Były to błędy systematyczne pomiaru, które tylko częściowo można było zmniejszyć. Pozatem występowały błędy przygodne wskutek nierównomierności płomienia, wstrząsów maszynki i wagi i t. p. W doświadczeniach próbnych zwłaszcza po dłuższem używaniu kalorymetru zaobserwowano nierównomierny wypływ skroplonej wody przez otwór wylewowy. Woda nagromadziła się na dnie przyrządu i nie odpływała równomiernie. Rozmontowanie przyrządu i gruntowne przeczyszczenie wnętrza spowodowało widoczną poprawę w regularności wypływu wody. Ciepło promieniujące z wnętrza kalorymetru, wywołuje parowanie skondensowanej wody, która zbiera się w erlenmajerce pod przyrządem. Staraliśmy się częściowo zapobiec temu niepożądanemu zjawisku, zaopatrując otwór odpływowy w małą chłodniczkę wodną[7]), co odsunęło naczynie zbierające z pod wpływu promieniowania, a jednocześnie spowodowało dokładniejsze skroplenie się tej części pary wodnej, która wychodziła przez otwór wypływowy, a nie przez wylot główny (rycina 1). To urządzenie podniosło nieco zgodność poszczególnych oznaczeń na wodę.

Porównanie wyników spalania cieczy w kalorymetrze Junkersa i w bombie kalorymetrycznej.

Stosując odpowiednią metodykę spalono szereg cieczy w kalorymetrze Junkersa i porównano wyniki z rezultatami otrzymanemi przez H. Starczewską i St. Bąkowskiego[8]) zapomocą bomby kalorymetrycznej (tablica II str. 454). Mieszanki badane posiadały skład następujący[9]):

Symbol	Skład objętościowy
PA	50 sp. 94° + 30 bz + 20 bl + 3 et;
PB	50 alk. + 40 bz + 10 bl;
PC	50 sp. 92° + 20 gz + 30 bl.;
PD	50 sp. 92° + 20 bz + 30 bl + 5 et.;
DA	70 sp. 92° + 30 et;
DB	90 alk. + 10 et.;
KP	30 alk. + 70 bz.;
S	86 sp. 85° + 10 bz + 2 bl. + 2 et.;
JA	40 sp. 96° + 50 bl + 10 sl. naft. + 0,5 ol.;
JB	30 sp. 96° + 45 bl + 25 bz. + 0,5 ol.;
LMP	50 alk. + 50 bz.;
W	40 alk. + 55 bz + 5 bl.;
KP_2	25 alk. + 70 bz + 5 bl.;
KP_3	30 alk. + 60 bz + 10 bl.;
Sch	60 sp. 94° + 35 et. + 0,5 NH_4OH (c. wł. 0,910) + 0,25 pirydyny.

Dane tablicy II są przeciętnemi z szeregu pomiarów. Uwzględniono tylko te liczby, których błąd względny nie przekraczał naogół 0,5%. Jednak przy niecałkowitem spalaniu różnice w poszczególnych oznaczeniach ciepła spalania i poprawek na wodę mogą dochodzić niekiedy do 5 — 7% i więcej. W celu zaznaczenia powyższych różnic w kolumnie 6-ej i 7-ej podano wartości średniego błędu i wychyleń skrajnych danych otrzymanych przy pomocy kalorymetru Junkersa porównując przeciętną wartość ze wszystkiemi wielkościami danego szeregu. Liczby te podano w nawiasach, zaznaczając w ten sposób, że nie charakteryzują one w sposób ścisły poszczególnych cieczy. Błąd poprawek na wodę przeważnie przekraczał 0,5%. W wyjątkowych wypadkach dla poprawek na wodę uwzględniano nawet wartości, różniące się ponad ± 1%. Kolumna 10-ta podaje stosunek ciepła spalania, otrzymanego w bombie kalorymetrycznej i w kalorymetrze Junkersa. Stosunek ten nazywamy współczynnikiem wyrównawczym.

Jak widać przy spalaniu cieczy kalorymetr Junkersa daje stale rezultaty mniejsze, aniżeli otrzymane zapomocą bomby kalorymetrycznej, pomimo, że ze względu na charakter spalania (pod stałem ciśnieniem) powinno być odwrotnie. Poprawki na spalenie pod stałem ciśnieniem wogóle nie uwzględniano w pomiarach wykonanych przy pomocy bomby kalorymetrycznej, stwierdziwszy, że błąd oznaczenia ciepła spalania w kalorymetrze Junkersa znacznie ją przewyższa.

W kilku wypadkach (około 7 na 200 oznaczeń) otrzymano rezultaty większe, niż odpowiednie dane z bomby kalorymetrycznej, jednak miało to miejsce w przypadkach kapryśnego spalania się cieczy i spowodowane było prawdopodobnie błędami ważenia cieczy spalanej (wstrząsy wagi) wskutek pulsowania płomienia i powodować będzie zmniejszenie ciśnienia, co wpływa na wielkość i równomierność płomienia.

będzie na rezultaty ważenia i powodować będzie zmniejszenie ciśnienia, co wpływa na wielkość i równomierność płomienia.

[7]) Zmiana zaproponowana przez H. Starczewską.

[8]) Spirytusowe mieszanki napędowe w Polsce, Praca zbiorowa 1931, Warszawa.

[9]) W. Świętosławski „Z badań fizyko-chemicznych nad mieszankami spirytusowemi". Przemysł Chemiczny 14, 33 (1930). Poszczególne skróty oznaczają: alk — alkohol etylowy (bezwodny), bz — benzyna, bl — benzol, gz — gazolina, et — eter etylowy, sp — spirytus o różnej mocy (w stopniach objętościowych), sl. naft. — solvent nafta, ol — oleina.

TABLICA II.

Rodzaj paliwa[1])	Ilość wykonanych pomiarów	Ø dyszki *mm*	Bomba kalorymetryczna ciepło spalania Q^1 — *Kal/kg*	Kalorymetr Junkersa C. spal. *Kal/g* Q	średni błąd pomiarów	wychyl. skrajne +	—	poprawka na wodę	wartość opałowa	$Q^1/Q=a$	Uwagi
PA	12	1,0	8507	8339	[< 0,10	2	1]	602	7737	1,020	
PB	4	1,0	8947	8760	[0,07	5	6]	631	8129	1,021	
PD	4	1,0	8333	8146	[0,05	4	4]	560	7586	1,023	
DA	4	1,0	6922	6752	[—	0	0]	631	6121	1,025	trudna do spalania
DB	4	1,0	7236	7056	[< 0,01	1	1]	634	6422	1,026	trudna do spalania
KP	4	1,0	9879	9607	[0,06	6	6]	686	8921	1,028	lekkie świecenie końców płomienia
benzyna 1	4	0,4	11118	10836	[0,13	14	15]	648	10188	1,026	objawy niezupełnego spalania: lekkie świecenie końców płomienia
LMP	3	0,9	9036	8876	[—	0	0]	635	8241	1,018	
benzyna 2	4	0,3	11174	10993	[0,17	19	19]	635	10358	1,016	
W	17	0,5	9289	9162	[0,26	31	37]	592	8578	1,014	
KP_3	38	0,6	9749	9625	[0,27	32	41]	602	9023	1,013	
JA	3	0,4	8834	8708	[0,11	9	10]	362	8346	1,014	spalanie niezup. wyn. n. u.
	4	0,5		(8357	0,28	24	24]	359	7998	1,057)	spalanie niezup. wyn. n. u.
KP_2	29	0,6	9963	9775	[0,22	30	22]	565	9210	1,019	nie uzgodnione wyniki, nie uwzględnione
				9896	1,18	116	118]	608	9288	1,007	
Sch	13	0,8	7040	(6709	[0,33	22	22]	547	6162	1,049)	nie osiągnięto zgodności: wstrząsy maszynki
JB	8	0,4	8950	8415	[0,42	53	35]	356	8059	(1,064)	nie uwzględniono a: zastrzeżenia co do zupełności spalania
S	3	0,8	6201	(5678*)	[0,58	33	33]	568	5110	1,092]	spalanie niezupełne — płomień tętniący, a — nieuwzględnione
	8	1,0		5802	0,19	8	16]	442	5360	[1,069]	
PC	5	1,0	8206	8142	[0,11	9	6]	581	7561	(1,007)	a — nieuwzględn., specjalnych nieprawidłowości w spalaniu nie stwierdzono
Ogółem 171											Przeciętna wartość ∾ 1,020

*) różnice w niektórych nieuwzględnionych ciepłach spalania dochodziły do 2%, w poprawce na wodę do 22%

wania prądów gazu w komorze do spalania lub w przewodach. Straty na cieple w kalorymetrze Junkersa spowodowane są, jak wiadomo, przez promieniowanie u dołu przyrządu, przez przewodnictwo metalowego palnika i przez różne stopnie nasycenia parą wodną powietrza i spalin[10]) w pewnym też stopniu przez różnice w pojemności cieplnej spalin i powietrza, użytego do pomiaru.

Przykład spalania cieczy w kalorymetrze Junkersa. Dla zilustrowania uwag powyżej wypowiedzianych podajemy opis pomiarów ciepła spalania mieszanki KP_3 (tablica III). Dla mieszanki powyższej okazało się trudnem ustalenie najbardziej odpowiadających wartości, pomimo, że pozornie spalała się ona bez specjalnych komplikacyj. W próbach wstępnych zastosowano dyszki o średnicach 0,3; 0,4; 0,5 i 0,6 *mm*, przytem dyszka 0,4 przy ciśnieniach 800 — 500 *mm* słupa rtęci dała rezultaty najlepsze: płomień duży, ostry, dobrze wykształcony, nie świecący, jednak o lekkiej tendencji do przygasania. Przy dyszce 0,3 płomień palił się słabo i przygasał, przy innych był zbyt chybotliwy i okazywał skłonność do świecenia na końcach. W dalszym ciągu wykonano sześć seryj oznaczeń, zmieniając kolejno warunki pomiaru (ciśnienie, temperatury wody wchodzącej i wychodzącej, temperaturę spalin, ilość cieczy spalonej), żeby otrzymać szereg wiarogodnych i zgodnych oznaczeń. Ogółem wykonano 38 oznaczeń, przyczem za każdym razem oznaczano ciepło spalania i wodę skroploną. W tablicy III podane są przeciętne z każdej serji pomiarów, przytem liczby podane w nawiasach uznane zostały za błędne naskutek nieregularności w spalaniu mieszanki lub schłodzeniu spalin.

Cykl 2 okazał wyniki dość nieregularne, cykl 5 — dość jednostajne i zgodne. W tablicy IV przytaczamy wyniki serji 2 i 5, obejmujących pomiary, których przebieg wydawał się nam być bez zarzutu. Mimo to jednak w zestawieniu znajdujemy liczby ujęte w na-

[10]) Th. Immenkötter w swojej pracy (uwaga 13) udowadniał, że spaliny nie osiągają stanu całkowitego nasycenia parą wodną.

TABLICA III.
Zestawienie pomiarów ciepła spalania i wartości opałowej mieszanki KP3.
(Ciepło spalania w bombie kalorymetrycznej wynosi 9749)

Ilość pomiarów	Serja	Ø dyszki	Ciepło (Q) spal. na 1 *kg*.	błąd %	poprawka na wodę	błąd %	Wartość opałowa na *kg*	Q'/Q	Uwagi
7	1	0,4	(9482)	—1,5	(645)	+ 7,1	(8837)	[1,028]	Pomiar orjentacyjny, nieregularny przepływ wody.
6	2	0,4	9624	—	592	— 1,7	9032	1,013	Pomiar miarodajny, dostateczne chłodzenie spalin.
6	3	0,4	(9357)	—2,8	(483)	—19,7	(8874)	[1,042]	Pomiar orjentacyjny, zmienne natężenie płomienia, niedostateczne schłodzenie spalin.
7	4	0,4	(9449)	—1,8	(500)	—16,9	(8949)	[1,032]	Pomiar orjentacyjny, lekkie rwanie się płomienia, spaliny chłodzone dostatecznie.
6	5	0,4	9626	—	612	+ 1,7	9014	1,013	Pomiar miarodajny, za małe schłodzenie spalin.
6	6	0,4	od (8552 do 9726)	—	(555)	—	—	—	Pom. niemiarodajny, utworzenie się nalotu na palniku.
38	przeciętna (2) i (5)		9625		602		9023	1,013	1,3% błędu w stosunku do pomiaru w bombie kalorym.
	przeciętna 1, 2, 3, 4 i 5		(9505)		(566)		(8967)		

TABLICA IV.

	Ciepło spalania	Poprawka na wodę	Wartość opałowa	Uwagi
1	9584	(483)	∾ 9101	Serja 2; spalano po 5—7 *g* cieczy, utrzymując temperaturę wody w granicach ok. 15°—24°, *t* spalin ok. 17,8°, *t* pokoju 17,6°, spalanie dobre, płomień zróżniczkowany
2	(9569)	(514)	(9055)	
3	9631	596	(9035)	
4	(9741)	584	9157	
5	(9393)	600	(8793)	
6	9657	585	9071	
	przeciętna 1, 3, 6	przeciętna 3, 4, 5, 6	przeciętna 1, 4, 6	U powinno wynosić 9032
	9624	932	9110	
	(9572)	(633)	(8939)	Serja 5; 10 — 12 *g* cieczy, utrzymując *t* wody w granicach ok. 17,8 — 28,0, *t* spalin ok. 20,2°, *t* pokoju ok. 18,8°; spalanie dobre, płomień zróżniczkowany
	(9597)	611	(8986)	
	9627	(623)	∾ 9004	
	9616	616	9000	
	9643	614	9029	
	9619	608	9011	
	9626	612	∾ 9011	powinno być U=9014

wiasy, wykazujące odchylenia większe od wartości przeciętnej.

Przytoczyliśmy dane, dotyczące mieszanki spalającej się dość trudno. Naogół jednak ciecze bardziej jednorodne, jak benzyna lub mieszanina benzyny z alkoholem absolutnym, spalają się bardziej równomiernie, dając wyniki zbliżone. Natomiast mieszanki, zawierające spirytus uwodniony, amonjak, pirydynę i duże domieszki eteru i benzolu, spalają się naogół kapryśnie, dając wychylenia w szerokich granicach. Do takich należały mieszanki S, KP_2, Sch, JA, JB (tablica II), dla których wogóle trudno było ustalić warunki zupełnego spalania i dla których wartości na współczynnik wyrównawczy *a* wyróżniają się dość znacznie od innych paliw ciekłych.

Przeprowadzono pozatem orjentacyjne obliczenie poprawek na wodę, opierając się na znanym składzie mieszanek.

TABLICA V.

Poprawka na wodę	W	KP'_2 [11])	KP_3
Obliczona ze składu mieszanki . . .	658	649	639
Znaleziona doświadczalnie	592	558	602
Różnica	— 10%	— 14,0	— 5,6

W obliczeniach powyższych dla benzyny przyjęto wartość poprawki, znalezioną uprzednio 648 *Kal/kg*, o ile zaś będziemy uważali benzynę jako mieszaninę węglowodorów parafinowych, naftenów, węglowodorów aroma-

[11]) Mieszanka KP'_2 przyrządzona powtórnie według składu KP_3.

tycznych i nienasyconych, to dla KP'_2 otrzymamy wartość 731. Jak przeto widać, dane tablicy V posiadają tylko ogólną wartość orjentacyjną.

Jeżeli porównać wyniki otrzymane zapomocą bomby kalorymetrycznej i kalorymetru Junkersa, to się okaże, że stosunek wartości otrzymanych za pomocą bomby i kalorymetru Junkersa zbliżony jest do 1,020—1,028 (tablica II) gdy chodzi o lekkie i stosunkowo niskowrzące ciecze, jak benzyna, gazolina oraz ich mieszaniny z czystym lub częściowo uwodnionym alkoholem etylowym, benzolem i eterem. W paru przypadkach cieczy, których spalanie jest zupełniejsze lub lepiej może być uchwycone w kalorymetrze Junkersa stosunek a obniża się do wartości około 1,014, a w jednym wypadku osiąga wartość 1,067. Cieczy stosunkowo wyżej wrzących jak nafty i oleji gazowych nie spalano[12]). Przypuszczać jednak należy, że ponieważ ciepła spalania tych cieczy na jednostkę wagi są zbliżone do cieczy badanych i ponieważ spalanie ich zachodzi bez specjalnych trudności, jak podają firma Junkers i Th. Immenkötter[13]) to i ewentualnie otrzymany dla nich stosunek powinien zawierać się w tych samych granicach.

Opierając się na wynikach pomiarów, przeprowadzonych w Dziale Węglowym Instytutu, można było wnioskować, że w kalorymetrze Junkersa przy spalaniu benzyn i różnych mieszanek spirytusowo-benzynowych popełnia się błąd systematyczny, zależny w głównej mierze od charakteru spalenia cieczy w kalorymetrze.

Mogło się wydawać, że można będzie usunąć błąd systematyczny w ten sposób, aby dany przyrząd wycechować oddzielnie, spalając w nim szereg cieczy indywidualnych o znanym dokładnie cieple spalania. Znaleziony tą drogą współczynnik wyrównawczy a pozwoliłby z pewnem przybliżeniem określić rzeczywiste kaloryczne wartości badanych cieczy. W tym celu użyto szeregu cieczy, jak eter, aceton, benzol, alkohol metylowy i etylowy, różniących się bardzo, zarówno pod względem ciepła spalania, jak i lotności oraz procentowej zawartości tlenu. Przekonano się jednak wkrótce, że ta droga nietylko nie prowadzi do rozwiązania zagadnienia, ale że każda ciecz niemal wymaga zmian prowadzenia pomiaru, a nawet zmian konstrukcji samego palnika.

Dla benzolu nie dało się otrzymać płomienia bez świecenia, chociaż próbowano dyszki od 0,3 do 1,0 *mm:* benzol najlepiej palił się przy 0,4 i ciśnieniu 600 *mm* sł. rtęci, jednak płomieniem zlekka świecącym. Alkohol metylowy palił się płomieniem chybotliwym, nieukształtowanym, o skłonności do gaśnięcia. Eter etylowy przy dyszce 0,4 i ciśnieniu 400 — 1000 *mm* i aceton przy 0,6 i ciśnieniu 500 — 1000 *mm* paliły się ostrym ukształtowanym płomieniem. Jednak po pewnym czasie następowało silne rozżarzenie palnika i rozgrzanie maszynki, co powodowało wrzenie cieczy w środku zbiornika, wzrost ciśnienia, nierównomierny wytrysk zgazowanej cieczy, szybki wzrost temperatury wody odpływowej, a przedewszystkiem silne wstrząsy wagi. Prowadzenie pomiaru w tych warunkach było niemożliwe. Np. dla acetonu osiągnięto wartość na ciepło spalania 6669 i poprawkę na wodę równą 484, co przy wartościach rzeczywistych 7429[14]) i 559 dało 10,2 i 13,4% błędu oznaczenia.

Alkohol etylowy palił się naogół miękkim, błękitnym płomieniem bez wyraźnego stożka spalania. Płomień ukształtował się dopiero przy użyciu dyszki 0,8 i ciśnieniu ok. 300 *mm*. Jednak pomiarów alkoholu etylowego w tych warunkach nie przeprowadzono, ponieważ w Dziale Mieszanek Spirytusowych Instytutu przekonano się, że palnik Primus do spalania spirytusu nie jest odpowiedni, ze względu na duże ciepło parowania spirytusu i stosunkowo mniejszą ilość powietrza, potrzebnego do spalania. Dobre wyniki otrzymano dopiero przy użyciu palnika naftowego Phoenix przystosowanego do spalania spirytusu przez osadzenie w koronie palnika grzybka mosiężnego z szeregiem otworków na obwodzie.

Wobec powyższych trudności ograniczono się do danych ze spalania benzyn i mieszanek spirytusowo-benzynowych i wyprowadzono dla tych cieczy przeciętny współczynnik uzupełniający $a = 1{,}020$ (tablica II), przez który należy mnożyć wyniki na ciepło spalania, otrzymane dla tych cieczy przy pomocy kalorymetru Junkersa, aby w pierwszym przybliżeniu otrzymać dane bardziej zbliżone do rzeczywistości. Przy określaniu wartości a wyłączono dane dla mieszanek KP_2, Sch i S, dla których w szeregu pomiarów nie zdołano ustalić odpowiednich warunków spalania i dla mieszanek PC i JB, jako zbyt odbiegających od pozostałych. Dla mieszanki PC wykonano tylko pięć oznaczeń, możliwe jest przeto, że przy dalszej zmianie warunków otrzymanoby rezultaty bardziej pomyślne. Zresztą nawet uwzględnienie tych dwóch wartości nie wiele wpłynęłoby na wartość a (równałaby się wtedy 1,023). Przy zastosowaniu współczynnika a do rezultatów spalania benzyn i mieszanek spirytusowo-benzynowych zmniejszy się błąd

[12]) Mieszanki JA i JB zawierały tylko nieznaczny dodatek solvent-nafty i oleiny.

[13]) Über Heizwertbestimmungen mit besonderer Berücksichtigung gasförmiger und flüssiger Brennstoffe. 1905, Monachjum. Za przesłanie powyższej pracy, wyczerpanej obecnie na rynku Chemiczny Instytut Badawczy składa firmie Junkersa uprzejme podziękowanie.

[14]) Landolt — Börnstein; Physikalisch-Chemische Tabellen. 1931, 1597.

pomiarów; w większości wypadków błąd powinien wyrównać się prawie zupełnie, pozatem możliwe są wychylenia w granicach±1% przy porównaniu wartości uzupełnionej z danemi z bomby kalorymetrycznej, podczas gdy różnica pomiędzy rezultatami niepoprawionemi, a otrzymanemi zapomocą bomby wynosi wtedy ± 1,5%. W specjalnie niekorzystnych warunkach spalania, odpowiadających np. mieszance JB, błąd wyjątkowo zmniejszyć się może tylko do 4%, podczas gdy błąd przy wartości pierwotnej wynosi ok. 6,5%. Gdy chodzi o wykonanie serji oznaczeń cieczy, o składzie nieznanym, lecz zbliżonym do siebie nie wiadomo ściśle, jaki błąd popełnia się w pomiarach w kalorymetrze Junkersa nawet przy wprowadzeniu przeciętnego współczynnika uzupełniającego. W tym przypadku należy wykonać kontrolujące spalania badanej cieczy w bombie kalorymetrycznej. Po otrzymaniu odpowiedniej watrości na współczynnik *a* będzie go można stosować dla reszty seryjnych oznaczeń ciepła spalania badanych pokrewnych sobie cieczy np. dla frakcyj benzynowych, gazolinowych, naftowych, olejowych i t. p. Naturalnie, że i w tym przypadku wszystkie zastrzeżenia, tyczące się całkowitego spalania cieczy pozostają w mocy i konieczne jest przynajmniej wykonanie trzech kolejnych pomiarów, aby dane otrzymane uważać za wiarogodne. Ten sposób postępowania stosowano zresztą nietylko przy oznaczeniach cieczy, ale i gazów, przy których zazwyczaj osiąga się wysoką zgodność poszczególnych pomiarów. Przy oznaczeniach cieczy w kalorymetrze Junkersa nie można zastosować, jak przy bombie kalorymetrycznej, spalania wzorcowej substancji, np. wzorcowej benzyny, w celu określenia wielkości popełnianego błędu i nie można zastosować powyższej poprawki do cieczy, różniących się składem od benzyny. Wielkość błędu oznaczeń cieczy w kalorymetrze Junkersa zależy bowiem nietylko od całkowitego spalania, ale i od możliwie całkowitego pochłonięcia wydzielonego ciepła przez kalorymetr, co nie zawsze ma miejsce. Przy określaniu poprawek na wodę wskazana jest jeszcze bardziej daleko idąca ostrożność ze względu na zmienne warunki pomiaru. Sprawdzenie poprawki drogą przeliczenia ze składu chemicznego jest, jak wykazano, naogół mało realne. Pozostaje możność sprawdzenia drogą przeprowadzenia analizy elementarnej, czego jednak w pracy powyższej nie wykonywano.

Jak widać z rezultatów spalań kalorymetr Junkersa nie może być używany do oznaczeń ścisłych dla cieczy i posiada znacznie węższy niż przy badaniu gazów zakres zastosowania ze względu na zastrzeżenia, jakie się nastręczają przy badaniach poszczególnych cieczy. Jeżeli wogóle poświęcono tyle uwagi badaniom ciepła spalania w kalorymetrze Junkersa, pochodziło to stąd, że użycie bomby kalorymetrycznej do oznaczeń ciepła spalania substancyj lotnych nastręcza wiele trudności i wymaga wysokich kwalifikacji personelu. Kalorymetr Junkersa może być z korzyścią stosowany do oznaczeń technicznych seryjnych dla cieczy takich, jak benzyna, gazolina i ich mieszanki z innemi cieczami palnemi jak ze spirytusem, eterem, naftą[15]) i t. p. zwłaszcza po zastosowaniu współczynnika uzupełniającego znalezionego dla danego przypadku w danym laboratorjum.

Sam pomiar, poza koniecznością dobrania do cieczy odpowiedniej dyszki i wykonania oznaczeń wstępnych jest prostszy i nie potrzebuje tak wprawnego eksperymentatora, jak przy bombie kalorymetrycznej, szczególnie gdy chodzi o spalanie cieczy lotnych. Trudności, na jakie natknęliśmy się przy użyciu kalorymetru Junkersa pochodziły w pewnej mierze stąd, że mieliśmy do czynienia z mieszankami o wielce różnorodnym składzie i dużej rozpiętości skali wartości kalorycznej. Przy pomiarach w warunkach normalnych dla cieczy bardziej jednorodnych jak benzyny, nafty i t. d. trudności te będą znacznie mniejsze.

Pozatem zastosowanie kalorymetru Junkersa w technice jest o tyle łatwiejsze (zwłaszcza tam, gdzie nie chodzi o rezultaty bardzo dokładne), że przyrząd ten jest rozpowszechniony do oznaczeń gazowych, a przystosowanie go do spalania cieczy jest bardzo proste i nie kosztowne. Instalacje przy bombie kalorymetrycznej są kosztowniejsze i trudniejsze do uruchomienia. W pracy niniejszej poruszono tylko część zagadnienia, dotyczącego zastosowania kalorymetru Junkersa do spalań cieczy. Po przezwyciężeniu dotychczasowych trudności reszta zagadnienia może być już łatwo w razie potrzeby uzupełniona[16]).

Streszczenie.

1. Posługując się kalorymetrem Junkersa, wykonano serję metodycznych oznaczeń ciepła spalania i wartości opałowej (poprawki na wodę) cieczy indywidualnych i mieszanin.

2. Porównano otrzymane wyniki z pomiarami, wykonanemi przy pomocy bomby

[15]) Jak zaznaczono badanie nafty i oleji nie było objęte niniejszą pracą.

[16]) Zagadnienie określenia wielkości i rodzaji błędów przy zastosowaniu kalorymetru Junkersa do spalań gazowych było wszechstronnie ujęte i ściśle określone przez inż. Ochęduszkę w ciekawej pracy: *Wpływ warunków pomiarowych na ciepło spalania gazów*, Czasopismo Techniczne 1933, 181. Autor proponował zastosowanie obliczeń błędów i dla pomiarów cieczy, co jednak wymagałoby dodatkowych oznaczeń składu chemicznego cieczy, powietrza i spalin oraz wilgotności powietrza i spalin. Przeprowadzenie jednak tylu oznaczeń dodatkowych przy tych zastrzeżeniach, jakie daje pomiar Junkersa dla cieczy, nastręczałoby, zdaniem naszem, znaczne trudności.

kalorymetrycznej przez H. Starczewską i St. Bąkowskiego, według metodyki opracowanej przez H, Starczewską.

3. Stwierdzono, że oznaczenia ciepła spalania i poprawki na wodę, a zwłaszcza te ostatnie, ulegają wahaniom, przytem ciepło spalania cieczy w kalorymetrze Junkersa jest średnio o 2 — 3% za niskie. Błąd ten dla pewnych cieczy jak benzyna, gazolina i ich mieszanki ze spirytusem, eterem, solvent-naftą, oleiną i t. p. w pierwszym przybliżeniu można uznać dla danego przyrządu i w danych warunkach prowadzenia pomiaru za stały, niezależny od wielkości ciepła spalania.

4. W celu wyrównania błędu pomiaru ciepła spalania, zaproponowano, przy wykonywaniu seryjnych spalań dla cieczy pokrewnych, wprowadzenie współczynnika wyrównawczego. Przez współczynnik ten należałoby mnożyć dane z kalorymetru Junkersa, aby otrzymać wyniki bardziej zbliżone do rzeczywistości. Po wprowadzeniu współczynnika a błąd na ciepło spalania nie powinien naogół przekraczać $\pm$ 1%. Przy rozpoczynaniu nowej serji pomiarów cieczy o składzie bliżej nieznanym, lecz do siebie zbliżonym, wielkość współczynnika wyrównawczego a powinna być skontrolowana drogą przeprowadzenia dokładnych oznaczeń w bombie kalorymetrycznej.

5. W przypadku spalania benzyn oraz ich mieszanin ze spirytusem, benzolem, eterem i t. p. określono wartość współczynnika wyrównawczego a na $\sim$ 1,02.

SUMMARY.

1. The application of the Junkers calorimeter to the determination of the heat of combustion and calorific value (corrections for water) of individual liquids and mixtures has been studied.

2. The results obtained were compared with those obtained by H. Starczewska and S. Bąkowski using a bomb calorimeter, and applying the technique elaborated by H. Starczewska.

3. It was found that the values obtained for heat of combustion, and in particular for the water correction, are variable, and that the values for heat of combustion of liquids as given by the Junkers calorimeter are on the average 2 — 3% lower than the actual values. This error can be regarded as being roughly constant and independent of the magnitude of the heat of combustion for a number of liquids such as benzine and gasoline, and their mixtures with alcohol, ether, solvent naphtha, olein, etc.

4. In order to correct the analytical error involved in serial determinations of the heat of combustion of similar liquids, the results obtained using the Junkers calorimeter should be multiplied by the coefficient $a = 1{,}02$, when the mean error should not in general exceed $\pm$ 1%. In determining the heat of combustion of liquids, the a of which is unknown, and for each fresh series of combustions, the value of a should be established by means of precise determinations using a bomb calorimeter.

Sposoby przeróbki langbeinitu[1)]

Méthodes de traitement de la langbeinite

Tadeusz KUCZYŃSKI

Zakład Nieorganicznej Technologji Chemicznej Politechniki Lwowskiej

Nedeszło 8 czerwca 1934

Kalimagnezję i przedewszystkiem siarczan potasowy, sole, które wykazują bardzo wysoką wartość nawozową, otrzymuje się w technice zwykle z chlorku potasu. Bezpośrednie otrzymanie tych soli, szczególnie siarczanu potasu jest możliwe przez przeróbkę polihalitu lub langbeinitu. Wielkie pokłady langbeinitu, które się znajdują w Polsce, powodują aktualność zagadnienia przeróbki langbeinitu. To też ten temat został dość szczegółowo opracowany.

Surowy materjał kopalniany przemywa się wodą od łatwo rozpuszczalnej soli kuchennej i otrzymuje powoli rozpuszczający się w wodzie langbeinit surowy, znany w Polsce pod nazwą „Kalimag". Materjał ten zawiera 80 — 90% $K_2SO_4 . 2\,MgSO_4$. Skład jego jest mniej więcej następujący, licząc na zupełnie suchy materjał, około:

36% K_2SO_4,
52% $MgSO_4$,
3 — 6% ciał nierozpuszczalnych,
3% ciał rozpuszczalnych, $NaCl$.

Jak widać z tego zestawienia, w surowcu znajduje się pewna ilość kizerytu. Skład ten odpowiada dostatecznie ściśle następującemu składowi molowemu: jedna tonna langbeinitu zawiera 2 mole siarczanu potasu i 4,3 mola siarczanu magnezu. Z zanieczyszczeń nierozpuszczalnych należy wymienić pewną ilość polihalitu i ił.

Ze stanowiska technicznego można uważać langbeinit jako surowiec dla jonu SO_4''. Podówczas wszystkie metody przeróbki ki-

[1)] Publikacja niniejsza jest pewnem rozszerzeniem referatu przesłanego na kongres międzynarodowy w Madrycie w kwietniu 1934.

zerytu można zużytkować do przeróbki langbeinitu. Metody te są następujące: Reakcja bezpośrednia z chlorkiem potasu celem otrzymania kalimagnezji lub też siarczanu potasowego. Reakcje te prowadzi się w otwartym cyklu i najlepiej przeciwprądowo. Otrzymuje się przytem wielkie ilości ługów odpadkowych. Reakcje te są ze stanowiska chemicznego i aparaturowego bardzo łatwe do przeprowadzenia, wykazują jednak stosunkowo małe wydajności siarczanu potasu. Wydajność siarczanu potasu da się podwyższyć przy równoczesnem skomplikowaniu schematu przeróbki i tak np. możnaby wytrącić magnez amonjakiem i następnie przeprowadzić konwersję siarczanu amonowego z chlorkiem potasowym.

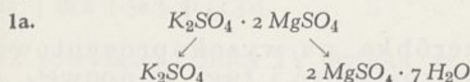
Wszystkie te metody nie stanowią żadnej nowości w stosunku do przeróbki kizerytu. Natomiast metody bezpośredniej przeróbki langbeinitu bez dodatku chlorku potasu lub innych soli są bardzo interesujące, szczególnie dlatego, że nigdzie nie były wykonywane. Załączona tablica I wskazuje jakie są możliwości przeróbki langbeinitu samego dla siebie t. j. bez dodatków.

TABLICA I.

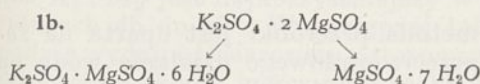
Schematy przeróbki langbeinitu.

1. Cykle zamknięte.

1a.

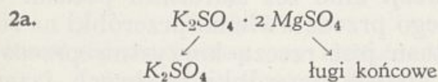


1b.

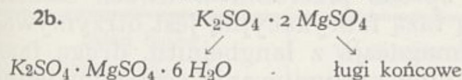


2. Cykle otwarte.

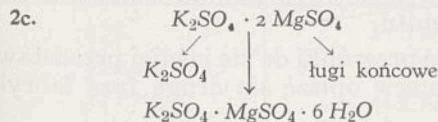
2a.



2b.



2c.



Pierwsze dwa schematy przedstawiają zamknięte cykle fabrykacyjne, przy których wszystkie wartościowe składniki surowca otrzymuje się we formie nadającej się do handlu, a więc we formie siarczanu potasu, względnie kalimagnezji i siarczanu magnezu. Ściśle rzecz biorąc, są pewne odpadki przy tych cyklach zamkniętych, a mianowicie małe ilości iłów i minerałów wapniowych. Całkowite zamknięcie cyklu przeróbkowego jest utrudnione na skutek obecności w surowcu małej ilości soli rozpuszczalnych, szczególnie chlorku sodowego, które zanieczyszczają cyrkulujące ługi.

Schematu 1a nie zdołano dotychczas zrealizować bez odparowania pewnych ilości wody, której się musi dodawać w nadmiarze do cyklu.

Schemat 1b da się zrealizować bez trudności przy pomocy metody nazwanej „opanowaną krystalizacją roztworów kongruentnych" (zgodnie krystalizujących). Przez opanowaną krystalizację roztworów względnie ciał zgodnie krystalizujących rozumie się metodę polegającą na tem, że na początku krystalizacji dodaje się ściśle określoną ilość zarodków jednego i drugiego ciała. Gdy doda się tylko małą ilość zarodków jednego ciała, a dużą ilość zarodków innego ciała, to z roztworu zgodnie krystalizującego otrzymuje się przy chłodzeniu kryształy jednego ciała bardzo wielkie, a kryształy drugiego ciała bardzo małe, ponieważ ilość i wielkość kryształów z góry była wyznaczona ilością dodanych zarodków i różnicami rozpuszczalności. Następnie już łatwo przez odsianie lub odszlamowanie oddzielić grube kryształy jednego ciała od mączki krystalicznej drugiego ciała. Powyższa techniczna metoda opanowanej krystalizacji jest zupełnie ogólna, o szczególnem znaczeniu w dziale chemji organicznej i ciał optycznie czynnych, eutektyków, wreszcie przy krystalizacji roztworów zgodnie krystalizujących. Przy krystalizacji roztworów powstałych z rozpuszczenia langbeinitu otrzymuje się z łatwością reichardyt o 98% czystości w wielkich kryształach, podczas gdy szenit otrzymany jako mączka wykazuje czystość niższą, około 86% tak z powodu niemożności należytego odmycia drobno krystalicznego osadu od ługu przyczepnego, jako też na skutek zawartości pewnej ilości reichardytu.

Schematy 2 a, b, c, przedstawiają otwarte cykle fabrykacyjne, czyli pracę na pewien ług końcowy.

Ług końcowy musi zawierać pewną ilość siarczanu potasu, przez co wydajność musi być zmniejszona. Ługi końcowe mogą być t. zw. ługami martwemi. Ługami martwemi nazywamy ługi, które w danej temperaturze już nie mogą przyjmować więcej siarczanu magnezowego i są w stanie równowagi z kalimagnezją (szenitem lub leonitem) i ze siarczanem magnezu (reichardytem lub inaczej uwodnionym siarczanem magnezu).

W otwartym cyklu przeróbkowym można uzyskać podówczas najlepszą wydajność, gdy się pracuje na ługi końcowe martwe.

Załączona tablica II (str. 460) podaje jakie składy mogą mieć w najlepszym wypadku ługi końcowe martwe.

W praktyce nie zawsze otrzymuje się ługi końcowe, które wykazują najlepszy stosunek pomiędzy Mg i K_2, a to skutkiem dodawania z konieczności pewnego nadmiaru wody przy fabrykacji i niedochodzenia do stanu równo-

wagi. Z tego też powodu podaję tutaj jeszcze tablicę III, w której widać wydajność procesu w zależności od składu ługów końcowych. Przyjęto milcząco założenie, że skład surowca jest $K_2SO_4 . 2MgSO_4$, czyli stosunek w surowcu $K_2 : Mg$ jest jak 1 : 2, podczas gdy zwyczajnie ten stosunek wyraża się cyfrą 1 : 2,15.

TABLICA II.
Skład ługów martwych [2]).

Temperatura	Na 1000 H_2O Mole K_2SO_4	Na 1000 H_2O Mole $MgSO_4$	Stosunek $K_2:Mg$	Roztwór w równowadze z
25 °	6,00	56,5	1 : 9,4	szenit reichardyt
30 °	6,61	60,3	1 : 9,1	„ „
41 °	7,2	72,1	1 : 10	„ leonit reichardyt
47,2°	7,2	75,3	1 : 10,5	leonit reichardyt $MgSO_4 \cdot 6H_2O$
50 °	7,08	76,45	1 : 10,8	leonit $MgSO_4 \cdot 6H_2O$
61 °	7,3	85,9	1 : 11,8	leonit langbeinit $MgSO_4 \cdot 6H_2O$
70 °	6,4	86,7	1 : 13,5	langbeinit kizeryt
75 °	6,00	84,5	1 : 14	langbeinit kizeryt
85 °	4,86	78,1	1 : 16	„ „
89,5°	5,21	70,6	1 : 13,5	„ „
100 °	5,01	69,5	1 : 13,9	„ „

TABLICA III.
Wydajności w zależności od składu ługów końcowych.

Ług końcowy stosunek $K_2 : Mg$	Wydajność przy pracy na kalimagnezję	Wydajność przy pracy na siarczan potasowy
1 : 10	88,8 %	80,0 %
1 : 9	87,5 %	77,8 %
1 : 8	85,6 %	75,0 %
1 : 7	83,2 %	71,3 %
1 : 6	80,0 %	66,7 %
1 : 5	75,0 %	60,0 %

Powyższą tablicę bardzo łatwo skorygować przyjmując w składzie surowca stosunek $K_2 : Mg$ inny niż 1 : 2 np. 1 : 2,15, jak to się najczęściej zdarza. Tablica ta staje się bardziej przejrzysta, gdy te przeliczenia przedstawić graficznie.

Otrzymanie lepszych ługów końcowych, które stoją w stanie równowagi z kizerytem i langbeinitem jest praktycznie trudne do osiągnięcia, choć możliwe przez proces odparowania. Dlatego biorę pod uwagę tylko te ługi końcowe które stoją w stanie równowagi z 7-io lub 6-cio wodnym siarczanem magnezu i szenitem względnie leonitem.

[2]) Według tablic J. D'Ans. Die Lösungsgleichgewichte der Systeme der Salze ozeanischer Salzablagerungen. Berlin. 1933.

Przeróbka langbeinitu w otwartym cyklu może być w rozmaity sposób przeprowadzona, a mianowicie albo przez zupełne rozpuszczanie langbeinitu i następczą krystalizację, albo też przez pracę wprost na bogaty szlam, czyli na bogatą pozostałość.

Obie te metody przeróbki przypominają bardzo przeróbkę karnalitu i są zupełnie analogiczne.

Przy sposobie opartym na krystalizacji rozpuszcza się langbeinit w ługach i krystalizuje szenit zanieczyszczony ewentualnie siarczanem magnezu. Przez mycie szenitu wodą otrzymuje się siarczan potasowy. Sposób przeróbki oparty o całkowite rozpuszczanie i krystalizację jest wprawdzie bardzo prosty, jednak pociąga za sobą pewne niedogodności. Dlatego też w dalszej części przedstawiam pracę na wysoko wartościową pozostałość.

W otwartych cyklach nie wykorzystuje się całkowicie jonu SO_4'' ani do fabrykacji reichardytu, ani do jakiejkolwiek konwersji. Zupełnie odmiennem zadaniem byłaby dalsza przeróbka ługów końcowych. Tę przeróbkę możnaby przeprowadzić w rozmaity sposób, jednakże nie przedstawia ona specjalnego interesu, dlatego, że o ile by chodziło o całkowite wykorzystanie jonu SO_4'', to możnaby to uzyskać bez pracy na ługi końcowe.

Przeróbka na wysokoprocentową pozostałość i ługi końcowe:

Ta metoda przeróbki jest oparta na zasadzie przeciwprądowego działania wodą na langbeinit i prowadzi albo do otrzymywania kalimagnezji albo też siarczanu potasu. Celem jasnego przedstawienia przeróbki na siarczan potasu jest rzeczą korzystną przedstawić ten sposób przeróbki w dwóch fazach. Pierwszą fazą fabrykacyjną jest otrzymywanie kalimagnezji z langbeinitu, drugą fazą fabrykacyjną otrzymywanie siarczanu potasu ze szenitu.

Całość przeróbki da się jaśniej przedstawić, gdy najpierw opisze się drugą fazę fabrykacyjną.

Otrzymywanie siarczanu potasu z szenitu.

Gdy szenit lub leonit zostanie zadany obliczoną ilością wody to można otrzymać roztwory, które stoją w stanie równowagi z szenitem względnie leonitem i siarczanem potasu. Pozostałością nierozpuszczoną będzie siarczan potasu zanieczyszczony małemi ilościami szenitu albo leonitu. Fakt ten wypływa wprost ze stosunku stanu równowag w tym układzie $K_2SO_4 — MgSO_4 — H_2O$. Ta metoda rozkładów kalimagnezji na siarczan potasowy została wprowadzona w przemysł po raz

pierwszy przez Dr. E. Mayra[3]), który pracował w temperaturze wrzenia. Aby jednak przy tej reakcji otrzymać maksymalną wydajność siarczanu potasu, należy wybrać taką temperaturę reakcji, przy której ługi mają jak najkorzystniejszy skład t. j. stosunek $K_2 : Mg$ jest możliwie przesunięty na korzyść magnezu. Następująca tablica IV podaje składy t. zw. ługów bogatych t.j. stojących w równowadze z kalimagnezją i siarczanem potasu.

TABLICA IV.

Składy ługów bogatych[4]).

Temperatura	Na 1000 H_2O Mole K_2SO_4	Mole $MgSO_4$	Stosunek $K_2:Mg$	Roztwór w równowadze z
25	14,7	24,5	1 : 1,67	szenit K_2SO_4
30	15,85	26,52	1 : 1,67	„ „
45	21,5	38,9	1 : 1,81	„ „
47,5	18,8	36,3	1 : 1,93	„ leonit K_2SO_4
50	19,35	36,25	1 : 1,89	„ „
55	19,3	36,55	1 : 1,90	„ „
61	21,65	37,6	1 : 1,74	„ „
66	21,4	37,3	1 : 1,75	„ „
75	23,25	38,0	1 : 1,63	„ „
85	26,2	39,5	1 : 1,51	„ „

Z powyższej tablicy IV wynika, że stosunek $K_2 : Mg$ jest najkorzystniejszy w temperaturach 45 do 55°. W następnej tablicy V podaję wydajność siarczanu potasowego w zależności od składu ługów przy rozkładzie kalimagnezji.

TABLICA V.

Wydajność siarczanu potasu przy rozkładzie kalimagnezji w zależności od składu ługów.

Skład ługów Stosunek $K_2 : Mg$	Wydajność K_2SO_4
1 : 2	50 %
1 : 1,9	47,2 %
1 : 1,8	44,3 %
1 : 1,7	43,2 %
1 : 1,6	37,5 %
1 : 1,5	33,5 %
1 : 1,4	28,9 %

Czas reakcji jest dosyć długi przy temperaturach 45 do 55°, być może że to jest przyczyną, dla której w Niemczech wykonywano tę reakcję w temperaturze wyższej, nieoptymalnej, o ile chodzi o skład ługów. W zależności od wielkości kryształów szenitu uzyskuje się rozkład po godzinie prawie zupełny, choć nawet jeszcze po dwóch godzinach ługi nie wykazują składu takiego samego, jak ługi będące w prawdziwym stanie równowagi. Wydajność tego procesu spada, jeżeli pierwotna kalimagnezja zawierała pewną ilość reichardytu. Jeżeli jednak prowadzi się reakcję w przeciwprądzie, to wydajność osiągnięta zawsze jest optymalna.

W badaniach nad tą reakcją rozkładu szenitu, względnie leonitu na siarczan potasowy, okazało się że można tę reakcję przeprowadzić jeszcze w inny sposób, który jest o wiele lepszy i ma większe znaczenie praktyczne.

Przy przeróbce langbeinitu na wysokoprocentowy szlam kalimagnezjowy otrzymuje się osad mocno zanieczyszczony, zawierający polihalit i ewentualnie inne minerały wapniowe, nadto ił, wreszcie pewną ilość nierozłożonego jeszcze langbeinitu. Znaczenie tych praktycznie nierozpuszczalnych zanieczyszczeń w materjale wyjściowym jest bardzo wielkie, ponieważ przy przeróbce na bogatą pozostałość, bez krystalizacji i filtracji wszystkie te zanieczyszczenia dostają się do siarczanu potasu. Siarczan potasu zawierałby mniej więcej 4 razy więcej procentowo zanieczyszczeń nierozpuszczalnych, aniżeli materjał wyjściowy. Z tego też powodu otrzymany siarczan potasu byłby niezbyt wysokoprocentowy, pomijając już fakt że w siarczanie potasu znajduje się oprócz tego pewna ilość nierozłożonego szenitu. Gdyby nawet przez szlamowanie (patrz niżej) oddzielić prawie wszystek ił, to wciąż jeszcze otrzymany siarczan potasu byłby za nisko procentowy. Nawet przy przeróbce zupełnie czystej kalimagnezji otrzymuje się siarczan potasu ledwo co wyżej 90% skutkiem zawartości nierozłożonego, a osłoniętego siarczanem potasu szenitu. Dlatego okazało się korzystne inaczej rozkładać kalimagnezję, nie wodą, ale prawie nasyconemi roztworami siarczanu potasu. Taki roztwór rozpuszcza ze szenitu tylko siarczan magnezu, podczas gdy siarczan potasu pozostaje. Sam przebieg reakcji jest bardziej skomplikowany, ponieważ powstają w międzyczasie roztwory przesycone.

Schemat zatem rozkładu kalimagnezji przedstawia się następująco. Otrzymany przy fabrykacji siarczan potasu zostaje w połowie rozpuszczony we wodzie i przy tej okazji oddziela się części nierozpuszczalne. Otrzymuje się roztwór zawierający na 1 000 moli wody około 16 moli siarczanu potasu. Ten roztwór służy do dalszego rozkładu kalimagnezji w przeciwprądzie, przyczem otrzymuje się siarczan potasu z wydajnością prawie 100% licząc na potas będący w pozostałości, (a nie w roztworze). I znowu otrzymany osad siarczanu potasu prawie w połowie jest rozpuszczany, a tylko w połowie oddawany do suszarni jako gotowy materjał. W ten sposób

[3]) Pat. niem. 18 924.
[4]) Według tablic J. D'Ans. l. c.

otrzymuje się siarczan potasu, który jest uwolniony od połowy zanieczyszczeń nierozpuszczalnych, a także zawiera połowę zwykłej ilości nierozłożonego szenitu. Postępując tą drogą zdołano uzyskać przy pracy na bogatą pozostałość siarczan potasowy około 90%, a skład roztworów t. zw. ługów bogatych odpowiada prawie zupełnie ściśle stanom równowag.

Znacznie wyżej procentowy siarczan potasu jest trudny do uzyskania bez zastosowania krystalizacji. Jeżeli chodzi o otrzymanie siarczanu potasowego chemicznie czystego, to, jak zwróciłem na to uwagę w poprzedniej publikacji[5]), musi się otrzymany produkt około 90% przekrystalizowywać. Otrzymuje się wówczas siarczan potasowy prawie chemicznie czysty 99,7%, a roztwory z tego cyklu krystalizacji cofa się do rozkładów kalimagnezji, dzięki czemu można utrzymywać składy tych roztworów w wysokiej czystości. Sposób ten otrzymywania siarczanu potasowego bardzo wysokoprocentowego przy pomocy jednej tylko krystalizacji może być przeprowadzony nawet podówczas, kiedy pierwotny siarczan potasu zawiera nawet bardzo dużo siarczanu magnezu tak, że zbliża się swoim składem do kalimagnezji. Stanowi to wielkie korzyści techniczne, szczególnie wobec faktu, że druga metoda otrzymywania siarczanu potasowego prawie chemicznie czystego[6]), nie daje tak dobrych rozwiązań.

Otrzymywanie kalimagnezji z langbeinitu.

Gdyby chodziło tylko o otrzymanie z langbeinitu kalimagnezji, bez dalszej przeróbki na siarczan potasowy, to sposób tej przeróbki byłby i pod względem chemicznym i aparaturowym bardzo prosty i mógłby być przeprowadzony w rozmaity sposób. Najprostszym z tych sposobów jest zmielenie langbeinitu na drobne ziarno około 0,1 i rozkład langbeinitu ługami bogatemi na szenit. Otrzymany szenit w połowie mniej więcej rozpuszczałoby się we wodzie dla otrzymania ługów bogatych, które służą do rozkładu langbeinitu. Ten sposób jest najlepszy i prowadzi do produktu, który po wysuszeniu zawiera około 28% K_2O. Możnaby także rozkład langbeinitu prowadzić czystą wodą wprost na ługi martwe, ale podówczas cała ilość nierozpuszczalnych zanieczyszczeń, o ile nie byłaby odszlamowywana, pozostałaby w produkcie końcowym.

Ponieważ jednak otrzymaną kalimagnezję z langbeinitu ma się przerabiać dalej na siarczan potasowy, przeto z góry już są nam narzucone pewne warunki do których musimy się dostosować. Warunkami temi są: temperatura 45—55° i rozkład langbeinitu na kalimagnezję bogatemi ługami o składzie wyżej wymienionym w ilościach, które tam powstają.

Przeróbka langbeinitu na kalimagnezję składa się znowu z kilku faz. Surowiec langbeinitowy jest ciałem, które bardzo powoli reaguje i bardzo powoli się rozkłada. Przy działaniu wody lub roztworów wodnych na langbeinit najpierw następuje reakcja hydratacji. Hydratacja polega na tem, że langbeinit, który w tych temperaturach nie jest ciałem trwałem, przybiera pewną ilość wody i zamienia się na szenit, względnie leonit i siarczan magnezu 6 lub 7 wodny. Stosunki te są dobrze widoczne z diagramu stanu równowag. Jeżeli langbeinit zadamy roztworami, które nie stoją w stanie równowagi z kalimagnezją i siarczanem magnezu, to wówczas te ciała muszą iść do roztworu i byłoby rzeczą najkorzystniejszą, gdyby się uzyskało na końcu roztwór t. zw. ług martwy, którego składy są podane w poprzedniej tablicy II.

Dla opanowania sposobu przeróbki langbeinitu na kalimagnezję, trzeba było najpierw zbadać, w jakich warunkach najłatwiej langbeinit się hydratyzuje t. j. przyjmuje wodę i staje się zdolnym do reakcyj dostatecznie szybkich.

Badanie eksperymentalne hydratyzowania się langbeinitu natrafiło na bardzo wielkie trudności eksperymentalne. Użyto najrozmaitszych metod badania i zdołano uzyskać przecież pomimo dużych błędów eksperymentalnych pewien materjał faktyczny, który pozwolił na wyciągnięcie wniosków ważnych dla praktyki.

Ustalono, że czas hydratacji zależy od wielkości ziarna langbeinitu. Dopiero przy wielkościach ziarn 0,1 *mm* otrzymuje się rezultaty pozytywne, grubsze ziarna nawet po długim czasie w spoczynku nie ulegają hydratacji. Dalej szybkość hydratacji zależy od szybkości mieszania. Gdy masa nie jest mieszana, to wówczas następuje hydratacja powierzchniowa kryształów langbeinitu

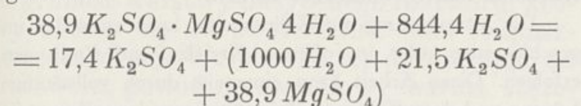
Utworzony szenit i inne związki chronią ten kryształ przed dalszą hydratacją. Wpływu katalizatorów na szybkość hydratacji na razie nie zdołano ilościowo stwierdzić, jest ona także niezależna prawie zupełnie od koncentracji jonów wodorowych. Na skutek tych badań zdecydowano, że najwygodniejszym sposobem przeróbki hydratacji langbeinitu będzie zmielenie langbeinitu, najlepiej na mokro, w temperaturze już odpowiedniej do dalszej reakcji, na wielkość ziarna około 0,1 *mm* i następcze mieszanie całej masy z ługami bogatemi[7]). Podówczas reakcja ta egzotermiczna da się przeprowadzić mniej więcej w trzech godzinach. Bez trudności w tym czasie da-

[5]) Przemysł Chem. 18, 3, (1934).
[6]) Przemysł Chem. (l. c.).
[7]) Inny sposób patrz Przemysł Chem. 18, 3. (1934).

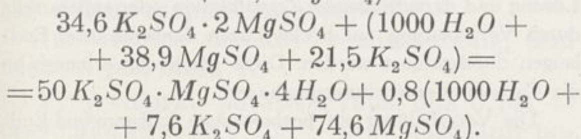
dzą się uzyskać ługi martwe, jeżeli się doda obliczoną ilość ługów bogatych, a pozostałość ma skład odpowiadający szenitowi. Praktycznie ługi końcowe okazywały skład $K_2 : Mg$ jak 1 : 8,5. Wydajność procesu jest zatem dobra.

Jeżeli hydratację i rozkład langbeinitu przeprowadza się przy pomocy ługów bogatych, pochodzących z rozkładów kalimagnezji na siarczan potasowy, to wówczas pozorna wydajność potasu w pozostałości (a nie w roztworze) wynosi około 140%, skutkiem wytrącania się siarczanu potasowego z roztworu. Oddział przeróbki kalimagnezji na siarczan potasu dostarcza do tego oddziału większą ilość ługów bogatych, aniżeli ich potrzeba do rozkładu langbeinitu na kalimagnezję i otrzymania ługów martwych. Z tego powodu w tych warunkach nie można uzyskać ługów końcowych martwych, ale ługi stojące w równowadze tylko z szenitem albo leonitem.

Najlepiej widoczne są te stosunki, jeżeli się porówna ze sobą równania, jakiegokolwiek rozkładu szenitu lub leonitu na siarczan potasowy i rozkładu langbeinitu z ługami bogatemi:

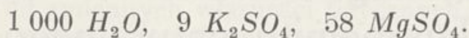


$$38{,}9\,K_2SO_4 \cdot MgSO_4\,4\,H_2O + 844{,}4\,H_2O = \\ = 17{,}4\,K_2SO_4 + (1000\,H_2O + 21{,}5\,K_2SO_4 + \\ + 38{,}9\,MgSO_4)$$



$$34{,}6\,K_2SO_4 \cdot 2\,MgSO_4 + (1000\,H_2O + \\ + 38{,}9\,MgSO_4 + 21{,}5\,K_2SO_4) = \\ = 50\,K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4\,H_2O + 0{,}8\,(1000\,H_2O + \\ + 7{,}6\,K_2SO_4 + 74{,}6\,MgSO_4).$$

Jak widać z tych dwóch równań, ilość ługów bogatych jest zbyt wielka, aby otrzymać odrazu końcowy ług martwy. Przy pracy w dwóch fazach fabrykacyjnych otrzymuje się ług końcowy, praktycznie o składzie następującym:



$$1\,000\ H_2O,\quad 9\ K_2SO_4,\quad 58\ MgSO_4.$$

Stosunek w tym ługu $K_2 : Mg$ jest jak 1 : 6,4. Wydajność zatem całego procesu nie jest jeszcze korzystna.

Można jednak w bardzo prosty sposób tę wydajność podwyższyć. Ług bowiem końcowy ma temperaturę około 45^0, gdy się go więc ochłodzi na temperaturę około 30^0 krystalizuje szenit, a ługi pozostałe po krystalizacji są rzeczywistemi ługami martwemi. Praktycznie uzyskuje się ługi o stosunku $K_2 : Mg$ jak 1 : 9 i wtenczas te ługi się wyrzuca. W ten sposób uzyskuje się maksymalne wydajności, jakie można teoretycznie uzyskać przy pracy na ług końcowy.

Bilans wodny.

Dla praktyki trzeba mieć możliwość szybkiego orjentowania się, jakie ługi końcowe otrzymamy, gdy dodamy pewną ilość wody na tonnę langbeinitu przy fabrykacji na ług końcowy. Dlatego też trzeba zrobić pewien bilans wodny i ująć tę rzecz tabelarycznie dla szybkiego orjentowania się, z początku przybliżonego, następnie zaś już ścisłego w panujących tu stosunkach. Poniżej zestawiam taki bilans przy zrobieniu całego szeregu uproszczeń. Zakładam, że cały siarczan magnezu przechodzi do ługu końcowego a nic nie pozostaje w siarczanie potasowym, ani w ile. Dalej zakładam, że nie ma strat wody w produkcie idącym do suszenia t. j. w siarczanie potasowym, ani w odparowaniu, chłodzeniu i manipulacji. Te założenia upraszczające są o tyle dopuszczalne, że błędy znoszą się częściowo. Zakładając że tonna langbeinitu zawiera 2 mole siarczanu potasu i 4,3 mola siarczanu magnezu otrzymuje się następującą tablicę VI, która pozwala, szczególnie po graficznem jej przedstawieniu natychmiast odczytać, jaki będzie skład ługów końcowych, o ile chodzi o $MgSO_4$ w zależności od ilości dodanej wody.

TABLICA VI.

Ług końcowy na 1000 moli H_2O Moli $MgSO_4$	Dodano moli wody na tonnę langbeinitu	Dodano *kg* wody na tonnę langbeinitu
80	53,5	962
70	61,3	1098
60	75	1345
50	86	1542
43	100	1800
40	107,5	1925
30	143	2570

Ta tablica równocześnie pozwala na obliczenie z góry, do jakiej temperatury należy chłodzić ługi końcowe, aby otrzymać naprawdę ługi martwe.

W praktyce zużywa się około 1600 *kg* wody na tonnę przerabianego langbeinitu a bilans wodny zgadza się z tą powyżej podaną tablicą w przybliżeniu z łatwo zrozumiałych przyczyn, jednak ta tablica daje dostateczne dane orjentacyjne.

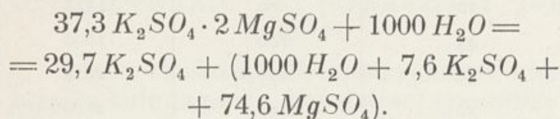
Zanieczyszczenia langbeinitu.

Jak już wspomniałem, technicznie ważnemi zanieczyszczeniami langbeinitu są kizeryt, sole wapniowe (polihalit) i ił. Zanieczyszczenie solą kuchenną jest utrzymywane na takim poziomie, że przy procesie przeciwprądowym to nie wpływa na przebieg reakcji. Znaczenie zanieczyszczeń da się łatwo przewidzieć. Znaczenie kizerytu jest tego rodzaju, że najwygodniej je ująć pisząc wzór na langbeinit zamiast $K_2SO_4\ 2MgSO_4$,—$K_2SO_4\ 2{,}15\ MgSO_4$. Obecność kizerytu obniża oczywiście wydajność procesu, co łatwo z tablic odczytać. Na

każdy mol kizerytu traci się mniej więcej 1/9 mola siarczanu potasu.

Obecność iłu, która wynosi 3—5%, może znacznie utrudnić techniczną przeróbkę. Odfiltrowanie pozostałości byłoby oczywiście utrudnione, a filtracja samych iłów stanowi już bardzo poważne trudności. Tymczasem okazało się, że ił doskonale daje się szlamować nietylko w laboratorjum, ale może jeszcze łatwiej w skali większej, dzięki temu, że cząsteczki jego są bardzo małe. Szlamowanie daje doskonałe rezultaty i wydajność szlamowania jest bardzo dobra. Traci się przeciętnie na *kg* iłu około 0,33 *kg* siarczanu potasu. Polihalit przechodzi do osadów, częściowo tam występuje także syngenit. Jak z tego widać, zanieczyszczenia nierozpuszczalne o ile znajdują się w małych ilościach, nie utrudniają przeróbki i nie powodują dodatkowych kosztów. Gdyby surowce były gorsze, mogłyby się z tego tytułu zacząć piętrzyć coraz większe trudności.

Dzięki prostocie tego procesu aparatura chemiczna jest niezmiernie prosta i pracuje się w małych objętościach cieczy. Wszystkie reakcje razem z czynnościami przebiegają w czasie około 5 godzin. Cała ta metoda mogłaby się jeszcze bardziej uprościć, gdyby zamiast w dwóch fazach pracować w idealnym przeciwprądzie. Wówczas reakcje dałyby się przedstawić przy pomocy jednego równania następującego:



$$37{,}3\,K_2SO_4 \cdot 2\,MgSO_4 + 1000\,H_2O = \\ = 29{,}7\,K_2SO_4 + (1000\,H_2O + 7{,}6\,K_2SO_4 + \\ + 74{,}6\,MgSO_4).$$

Narazie w praktyce można się tylko przybliżyć do tego ideału[8]).

Na początku przy omawianiu rozmaitych schematów wspomniałem o schemacie 2c. Ten schemat jest z tego powodu interesujący, ponieważ przy nim pracuje się w dwóch fazach wprost na ługi martwe bez chłodzenia roztworów.

Metoda powyżej opisana może być zmodyfikowana. Szczególnie interesującą modyfikacją jest dodawanie przy procesie *KCl*.

Przy opracowaniu metod przeróbki langbeinitu bez dodatków chlorku potasu i t. p. pomagali mi asystenci mego instytutu, a mianowicie inż. K. Łysakowski, inż. T. Piechowicz i inż. Z. Stanisz. Cały proces w półtechnicznej skali poraz pierwszy przeprowadził inż. W. Olpiński.

ZUSAMMENFASSUNG.

Der gewaschene Langbeinit kommt als Rohstoff für das SO_4'' Ion oder als Rohstoff zur direkten Darstellung von Kaliumsulfat, Kalimagnesia, und ewentuell Magnesiumsulfat, in Betracht.

Aus diesem Grunde kann der Langbeinit ganz ähnlich wie der Kiserit oder mittels anderer Methoden, welche unmittelbar zur Kalimagnesia, zum Kaliumsulfat und Magnesiumsulfat führen, verarbeitet werden.

Die Verarbeitung auf Kaliumsulfat kann entweder im geschlossenen oder im offenen Kreislauf auf Endlaugen erfolgen. Diese Arbeit kann einerseits durch vollständige Lösung und darauffolgende Kristallisation oder andererseits durch Verarbeitung auf hochwertigen Schlamm und Endlaugen durchgeführt werden. Diese Methoden erinnern an die Carnallit-Verarbeitungsmethoden.

Die Verarbeitung auf hochwertigen Schlamm und Endlaugen ergibt eine genügend hohe Ausbeute und ist technologisch und chemisch von grossem Interesse.

Z badań nad przeróbką langbeinitu I. O prędkości rozpuszczania się langbeinitu naturalnego

Etudes sur le traitement de la langbeinite I. Vitesse de la dissolution de la langbeinite native

Dr. Inż. Donat LÄNGAUER
Część eksperymentalna wspólnie z p. W. Pawlakiem
Zakład Technologji Przemysłu Solnego Politechniki Lwowskiej

Nadeszło 1 czerwca 1934

Jak wiadomo, langbeinit naturalny może służyć jako źródło otrzymywania siarczanu potasu. Ponieważ langbeinit naturalny zawiera do 30% soli kuchennej, musi on być z tej soli wymyty zimną wodą i dopiero produkt otrzymany poddaje się dalszej przeróbce. System ten był przed laty w użyciu w Niemczech i został — z inicjatywy ś. p. Dra Koelichena — zastosowany u nas w Polsce.

Langbeinit przemyty, zawierający tylko do 3% soli kuchennej, jest właściwym produktem dla dalszej jego przeróbki na kalimagnezję, a później — drogą rozkładu tej ostatniej — na siarczan potasu. Langbeinit przemyty zawiera od 85% do 92% chemicznie czystego langbeinitu. Przy kilku sposobach jego przeróbki — niestety aż nazbyt różnorodnych, które zostały omówione gdzie-

---

[8]) Być może, że jednak da się to rozwiązanie przeprowadzić, co umożliwiłoby otrzymanie przy procesie pewnej ilości $MgSO_4\ 7H_2O$ sposobem opanowanej krystalizacji.

indziej[1]) — zasadniczą rzeczą będzie stosunkowo nieznaczna prędkość rozpuszczania langbeinitu. W literaturze są wzmianki, że prędkość jego rozpuszczania, a zwłaszcza rozkładu wodą do osiągnięcia nasycenia siedmiowodnym siarczanem magnezu i kalimagnezją jest bardzo mała[2]). Zresztą można to było przypuszczać, mając na uwadze znaną regułę o średniej wartościowości Van't Hoffa, który podkreślał małą szybkość powstawania tego związku[3]).

Zadaniem pracy niniejszej jest zbadanie ilościowe tej szybkości rozpuszczania, w warunkach szczególnie ważnych pod względem przeróbki technicznej.

Pod względem teoretycznym prędkość rozpuszczania będzie zależeć od stałej K w znanem równaniu Noyesa i Witheya[4]):

$$\frac{dx}{dt} = K\frac{s}{v}(C_2 - C_1) \quad . \; . \; . \quad (1)$$

gdzie s = powierzchnia ciała rozpuszczającego się, v = objętość roztworu, C_1 = stężenie końcowe, C_2 = stężenie roztworu.

Stała $K = \frac{D}{\delta}$, gdzie D jest to stała dyfuzji, δ grubość warstwy nasyconego roztworu, który tworzy się na powierzchni ciała rozpuszczającego się. Warstewka ta, dyfundując do roztworu, powoduje stopniowy wzrost stężenia ciałem rozpuszczającem[5]).

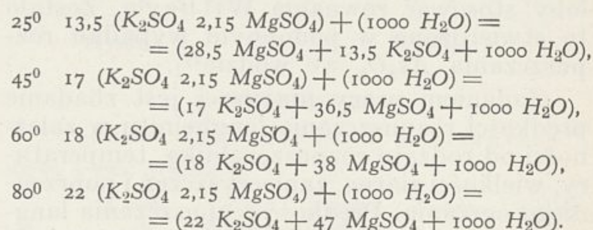
Im większa szybkość rozpuszczenia, tem większa jest stała K.

Przy chlorku potasu wynosi ona 0,141 — przy chlorku sodu 0,105 — przy siarczanie potasu 0,102 — przy siedmiowodnym siarczanie magnezu 0,030 — przy temperaturze pokojowej[6]). Zatem stała ta mogłaby służyć do scharakteryzowania prędkości rozpuszczania. Jednak równanie (1) nie ma zastosowania w technice, albowiem K zależy w wielkim stopniu od zmiennych własności fizycznych soli i od obecności innych zanieczyszczeń. Dlatego bezwzględna wartość stałej K nie mogłaby służyć dla charakterystyki pod względem kinetycznym procesów technicznych rozpuszczania.

Celem określenia stałej K najlepiej posługiwać się metodą Leblanca, Schmandta[7]), polegającą na oznaczaniu straty na wadze kryształu zanurzonego w roztworze. Przy tem należy określić wielkość jego powierzchni; zatem kryształ musi być dobrze wykształcony swojemi płaszczyznami, na powierzchniach których nie mogą znajdować się obce domieszki. Nieprzestrzeganie tego może spowodować w pomiarach poważne odchylenia aż do 50%[8]). Z tego też powodu w niektórych pracach mających głównie na względzie cele technologiczne była stosowana inna metoda. Polega ona na rozpuszczaniu pewnej ilości badanego ciała o odpowiednim stopniu rozdrobnienia, w określonej ilości wody, względnie ługu rozpuszczającego[9]). W pewnych odstępach czasu waży się materjał nierozpuszczony, oznaczając w ten sposób, ile przeszło substancji do roztworu. Z drugiej zaś strony analizuje się ług powstający przy rozpuszczaniu i na podstawie wzrostu składników rozpuszczonych wnioskuje się o stopniu rozpuszczenia. Nim przejdziemy do opisu pracy, należy powiedzieć parę słów o zachowaniu się langbeinitu wobec wody, względnie innych roztworów[10]).

Langbeinit w układzie trzechskładnikowym: K_2SO_4 — $MgSO_4$ — H_2O istnieje od t 61°, gdzie znajduje się punkt przemiany. Leonit + $MgSO_4\,6HO_2$ — langbeinit, w obecności siarczanu potasu powstaje on z leonitu przy 89°. Zatem poniżej 61° langbeinit wogóle w roztworach wodnych nie może istnieć, zaś pomiędzy 61° a 89° tylko w roztworach zawierających wyższe stężenie siarczanu magnezu. Jeżeli nakreślimy kilka izoterm tego układu, to możemy na podstawie tego wykresu stwierdzić zachowanie się langbeinitu wobec wody lub ługów o dowolnym składzie.

W wypadku wody przeprowadzamy z początku układu współrzędnych prostą, która z osią $MgSO_4$ tworzy kąt 60°, odpowiednio do stosunku molarnego siarczanu magnezu do siarczanu potasu w langbeinicie. Punkt, w którym dana prosta przecina odnośną izotermę, podaje skład roztworu, który powstaje przy całkowitem rozpuszczeniu langbeinitu w czystej wodzie. Żadne ciało stałe nie powstaje, zaś roztwór będzie nasycony. Składy roztworów, oraz wzajemny stosunek mas langbeinitu i wody oddają równania:



25° $13{,}5\ (K_2SO_4\ 2{,}15\ MgSO_4) + (1000\ H_2O) = (28{,}5\ MgSO_4 + 13{,}5\ K_2SO_4 + 1000\ H_2O)$,

45° $17\ (K_2SO_4\ 2{,}15\ MgSO_4) + (1000\ H_2O) = (17\ K_2SO_4 + 36{,}5\ MgSO_4 + 1000\ H_2O)$,

60° $18\ (K_2SO_4\ 2{,}15\ MgSO_4 + (1000\ H_2O) = (18\ K_2SO_4 + 38\ MgSO_4 + 1000\ H_2O)$,

80° $22\ (K_2SO_4\ 2{,}15\ MgSO_4) + (1000\ H_2O) = (22\ K_2SO_4 + 47\ MgSO_4 + 1000\ H_2O)$.

1) Kuczyński. Przemysł Chem. 18, 1 (1934).

2) Michels-Przybilla, Die Kalirohsalze. 244, Lipsk 1916; Windakiewicz, Solnictwo. 466 — IV — Kraków 1930; Rozen, Pat. pol. 8233 (1928).

3) Van't Hoff, Zur Bildung ozeanischer Salzablagerungen. II, 13, Brunświg 1909.

4) Withey Noyes, Z. physik. Chem. 23, 689, (1897).

5) Nernst, Z. physik. Chem. 47, 52 (1904); Brunner. Z. physik. Chem. 47, 56 (1904).

6) Wagner, Z. physik. Chem. 71, 401, (1910).

7) Leblanc, Schmandt, Z. physik. Chem. 77, 614 (1911).

8) Wilnjanski-Mienschekowa, „Kali" (po rosyjsku) 2, 17 (1933).

9) Krull. Beiträge zur Verarbeitung der Kalirohsalze. Brunświg, 1918.

10) D'Ans, Die Lösungs-Gleichgewichte der Systheme der Salze ozeanischer Salzablagerungen, Berlin 1933.

Rozpuszczalność wszędzie jest wyrażona w gramodrobinach na 1000 gramodrobin wody.

Skład langbeinitu został przyjęty nie wedle wzoru teoretycznego, lecz z pewną większą zawartością siarczanu magnezu, co ma w wyniku licznych analiz odpowiadać składowi langbeinitu naturalnego.

Przy ilości langbeinitu większej, niż to wynika z powyższych równań, powstaje jako ciało stałe szenit, względnie leonit przy równoczesnym wzroście stężenia siarczanu magnezu, tak iż przy odpowiednim nadmiarze langbeinitu powstają ługi nasycone szenitem, względnie leonitem i siarczanem magnezu. Przy oznaczeniu, jaki powstanie ług przy rozpuszczeniu langbeinitu w ługu o składzie dowolnym, postępujemy podobnie, jak przy wodzie. Z punktu, który przedstawia skład ługu rozpuszczającego, przeprowadzamy prostą nachyloną do osi $MgSO_4$ pod kątem 60°, aż do przecięcia się jej z odnośną izotermą.

Pod uwagę bierzemy ług o składzie: 10 K_2SO_4, 40 $MgSO_4$, 1000 H_2O (ług ten nasycony jest w 25° szenitem) i ług nasycony szenitem i siarczanem potasu w 45° o składzie 18 K_2SO_4, 35 $MgSO_4$ 1000 H_2O.

Równania, podające proces całkowitego rozpuszczania langbeinitu dla temperatur 60° i 80° są następujące: (Wykres na rycinie 1).

60° $(10\ K_2SO_4 + 40\ MgSO_4 + 1000\ H_2O) + 6\ (K_2SO_4\ 2{,}15\ MgSO_4) = (16\ K_2SO_4 + 53\ MgSO_4 + 1000\ H_2O)$

$(18\ K_2SO_4 + 35\ MgSO_4 + 1000\ H_2O) + 2\ (K_2SO_4\ 2{,}15\ MgSO_4) = (20\ K_2SO_4 + 39{,}3\ MgSO_4 + 1000\ H_2O)$

80° $(10\ K_2SO_4 + 40\ MgSO_4 + 1000\ H_2O) + 8{,}4\ (K_2SO_4\ 2{,}15\ MgSO_4) = (18{,}4\ K_2SO_4 + 58\ MgSO_4 + 1000\ H_2O)$

$(18\ K_2SO_4 + 35\ MgSO_4 + 1000\ H_2O) + 5\ (K_2SO_4\ 2{,}15\ MgSO_4) = (23\ K_2SO_4 + 45{,}7\ MgSO_4 + 1000\ H_2O)$.

Proces całkowitego rozpuszczania langbeinitu odbywa się zatem w takich granicach stężeń i temperatur, że nie może on jako taki istnieć. Proces rozpuszczania musi zatem być poprzedzony przemianą langbeinitu na szenit poniżej 41° względnie 47°, lub na leonit powyżej tych temperatur. Na szybkość rozpuszczania langbeinitu składać się więc będzie szybkość hydratacji czyli przemiany langbeinitu na szenit względnie leonit i prędkość rozpuszczania się tych ostatnich. Ta okoliczność jest także i z tego powodu ważna, że do szybkości rozpuszczania langbeinitu nie można byłoby stosować równania Withey'a. Zostało to stwierdzone w podobnym wypadku rozpuszczania As_2O_3 we wodzie[11]).

Zadaniem pracy niniejszej jest zbadanie prędkości rozpuszczania langbeinitu w zależności od rodzaju rozpuszczalnika, temperatury, wielkości ziarna, zanieczyszczeń i poprzedniego ogrzania. Prędkość rozpuszczania langbeinitu będzie się odnosić do powstawania roztworów nasyconych, w myśl przytoczonych powyżej równań. Z tego powodu trudno byłoby przypuścić, że prędkość rozpuszczania się produktów hydratacji jest w porównaniu z prędkością samej hydratacji nieskończenie większa. Przypuszczenie to byłoby słuszne tylko w wypadku powstawania roztworów nienasyconych. Bo przecież przy roztworach stężonych prędkość rozpuszczania jest nieznaczna.

Proces rozpuszczania langbeinitu przeprowadzano w aparatach dwóch różnych rodzajów. W 12° i 25° rozpuszczano langbeinit we flaszkach umocowywanych w statywie zanurzonym w termostacie. Statyw ten obraca się naokoło osi, wprawianej w ruch mocnym motorem. Ilość obrotów wynosi 60 na minutę. Sposób ten był stosowany przez Krulla w jego badaniach technicznych nad prędkością rozpuszczania minerałów solnych. Ten sposób mieszania był obrany z tego powodu, że chodziło o zbadanie procesu rozpuszczania langbeinitu podczas wymywania go od soli kuchennej. Ponieważ proces ten odbywa się na ślimacznicy, więc intensywność mieszania nie jest tu wielka. Od 45° rozpuszczano langbeinit we flaszkach, zamkniętych korkami gumowemi, przez które przechodzi rurka szklana. W rurce, jak w łożysku osadzone jest mieszadło, zgięte pod kątem prostym, a sięgające do dna flaszki.

Ilość obrotów mierzona tachometrem wynosiła 500 — 600. Przy tej ilości obrotów wpływ dyfuzji jest ograniczony. Temperatura w termostatach regulowana była przez termoregulatory toluolowe z dokładnością ± 0,1°.

Langbeinit przemyty z soli kuchennej, który miał służyć jako materjał badany, przygotowywany był następująco:

Surowy langbeinit z zawartością soli kuchennej do 30% wytrząsano z nadmiarem zimnej wody 15 — 20 *min*. Roztwór razem z zawieszonym szlamem zlewano i krystaliczną pozostałość umieszczano na lejku Buchnera i odsączano od reszty ługu, następnie przemywano kilkakrotnie alkoholem, a później suszono na powietrzu. Tak przygotowany materjał nie wykazuje żadnej skłonności do dalszej hydratacji i scementowania i może być przechowywany nawet na powietrzu, nie wykazując żadnego przyrostu na wadze.

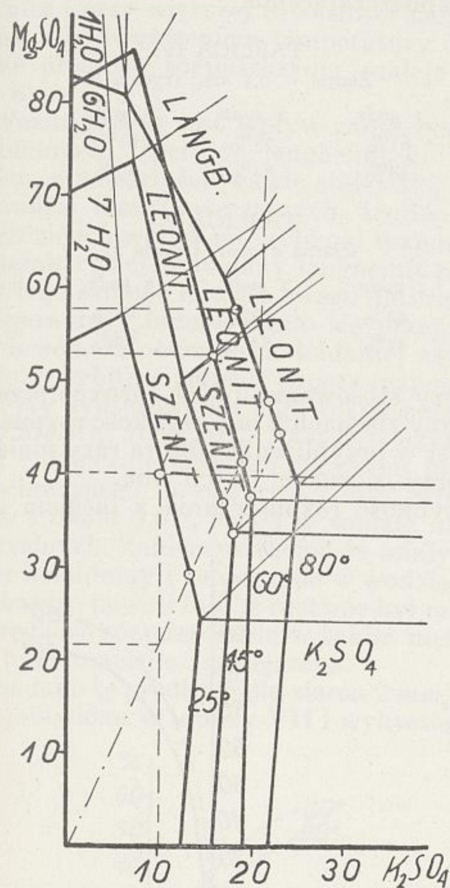
Materjał ten rozdzielono na sitach na frakcje oddzielne co do wielkości ziaren. Frakcje te analizowano, określając, ile procentowy jest langbeinit.

Odpowiednio do równań rozpuszczania ważono z dokładnością do 0,1 *g* langbeinit i rozpuszczano w obliczonej ilości wody, względnie ługu. Ten ostatni syntezowano, odważając

[11]) Drucker, Z. physik Chem. **36**, 201, 693, (1901).

chemicznie czysty siarczan potasu i sól gorzką oraz wodę, z dokładnością do 0,1 *g*.

Ilość langbeinitu i przypadająca ilość wody, lub ługu wynosi dokładnie 1/100 ilości tych ciał, według równań powyższych. Po odpowiednim czasie rozpuszczania zatrzymuje się mieszadło i kiedy ług sklaruje się całkowicie, bierze się próbkę ługu do zanalizowania do pipety przez filtr z waty. Pozostałość zaś odsącza się, przemywając bardzo małą ilością wody i kilkakrotnie alkoholem, następnie zaś suszy się do 200° do stałej wagi. Wiedząc, ile zawierała próbka chemicznie czystego langbeinitu, oznacza się ile langbeinitu przeszło do roztworu.



Rycina 1.
Mole K_2SO_4 i $MgSO_4$ w 1000 moli wody.

Naprzykład w $t = 80°$ użyto do rozpuszczania w ciągu jednej godziny: 34,6 *g* chemicznie czystego langbeinitu, co odpowiada 39,4 *g* langbeinitu przemytego, zawierającego — oprócz domieszek nierozpuszczalnych — 3% *NaCl*, co odpowiada 1,2 *g*. Po rozpuszczeniu w ługu, o składzie 10 K_2SO_4, 40 $MgSO_4$, 1000 H_2O, pozostałość waży 29,1 *g*, zatem rozpuściło się 10,3 *g*, wliczając tu 1,2 *g* soli kuchennej, czyli 9,1 *g* langbeinitu, zatem 27%. Ług po rozpuszczeniu całkowitej ilości powinien mieć skład 58 *mol* $MgSO_4$ i 18 *mol* K_2SO_4, przyrost zawartości $MgSO_4$ wynosić powinien $(58 - 40) = 18$ i $(18-10) = 8\ K_2SO_4$. Tymczasem ług po rozpuszczeniu ma skład 44,5 $MgSO_4$, 12,0 K_2SO_4, 1000 H_2O przyrost wynosi $(44{,}5 - 40) = 4{,}5\ MgSO_4$ i $(12{,}0 - 10) = 2{,}0\ K_2SO_4$. Przyrost ten odpowiada $\frac{4.5 \cdot 100}{18} = 25\%$ ilości rozpuszczonego langbeinitu. Zgodność zatem dwóch sposobów obliczania jest wystarczającą.

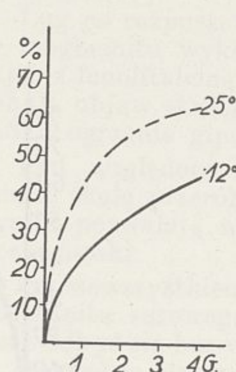
We wszystkich tablicach niżej podanych szybkość rozpuszczania langbeinitu podana jest w procentach ilości langbeinitu, potrzebnego do całkowitego nasycenia.

Podano wszędzie średnią pomiędzy ilością obliczoną z ilości nierozpuszczalnej pozostałości, a ilością obliczoną ze składu ługów przed i po rozpuszczeniu.

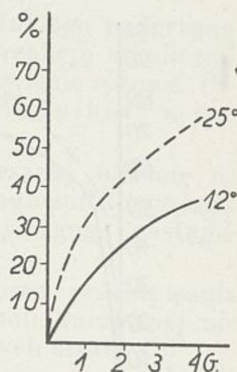
W wypadku rozpuszczania langbeinitu w solance mamy obraz inny. Przy całkowitem rozpuszczeniu langbeinitu w 25° powstaje ług nasycony tenardytem, który tworzy się i przy dalszem dodawaniu langbeinitu, aż osiągnie się nasycenie roztworu niezmiennego, nasyconego astrakanitem, tenardytem, glazerytem i solą kuchenną.

W tym wypadku nie stosowano ściśle obliczonej dla nasycenia ilości solanki, tylko stosowano pięciokrotną ilość solanki, względem rozpuszczanego langbeinitu.

Prędkość rozpuszczania langbeinitu w solance nasyconej w *t* 12° i 25° przy wielkości ziaren 1 i 2 *mm* oddają tablica I i wykresy na rycinach 2 i 3.



Rycina 2.



Rycina 3.

TABLICA I.

Prędkość rozpuszczania w solance:

ziarna 1 *mm*: (rycina 2)

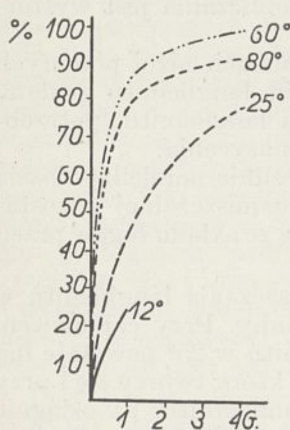
	½ godz	1 godz	2 godz	3 godz	4 godz
12°	17%	21%	33%	—	44%
25°	—	44%	55%	59%	63%

ziarna 2 *mm*: (rycina 3)

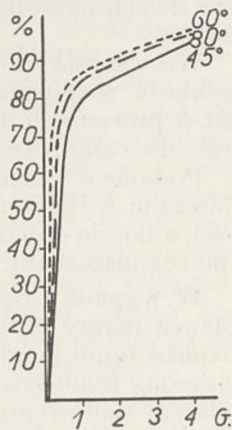
	1 godz	2 godz	3 godz	4 godz
12°	16%	26%	35%	38%
25°	32%	44%	53%	61%

Widać z tych liczb, że prędkość rozpuszczania się jest dość znaczna i zależy w wielkim stopniu od temperatury tak, że ze wzrostem temperatury o 13^0 prędkość rozpuszczania się podwaja.

Prędkość rozpuszczania we wodzie oddają tablice II i III, oraz wykresy na rycinach 4 i 5.



Rycina 4.



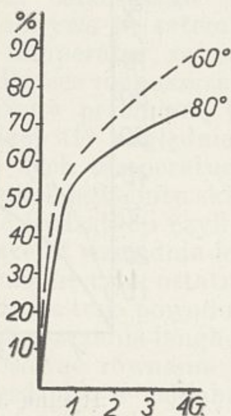
Rycina 5.

TABLICA II.

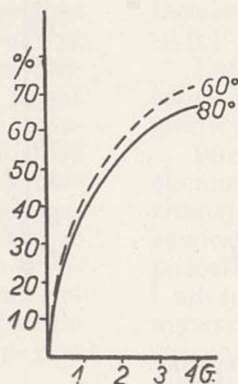
Prędkość rozpuszczania się we wodzie

ziarna 2 *mm:* (rycina 4)

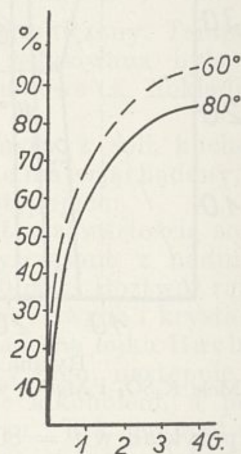
	½ godz	1 godz	2 godz	3 godz	4 godz
12⁰	17,5%	25%	—	—	—
25⁰	34%	48%	62%	73%	78%
60⁰	—	86%	90%	93%	96%
80⁰	—	81%	86%	90%	91%



Rycina 6.



Rycina 7.



Rycina 8.

TABLICA III.

Wielkość ziaren < 0,5 *mm:* (rycina 5)

	1 godz	2 godz	3 godz	4 godz
45⁰	80%	86%	91%	95%
60⁰	87%	91%	95%	98%
80⁰	86%	90%	94%	96%

Wpływ wielkości ziaren na prędkość rozpuszczania w wyższych temperaturach nie jest wielki z powodu stosunkowo znacznej szybkości rozpuszczania, wobec której wielkość powierzchni odgrywa rolę mniejszą. Wzrost temperatury powoduje do 60^0 podwyższenie prędkości, w 60^0 prędkość jest prawie taka sama, jak w 80^0, nawet cokolwiek większa tak, że możnaby wysunąć przypuszczenie, że od temperatury powstawania langbeinitu prędkość jego rozpuszczania maleje.

Prędkość rozpuszczania w ługach oddają tablice IV, V i VI i wykresy na rycinach 6, 7 i 8.

Jako ług rozpuszczający przy doświadczeniach z tablic IV i V użyto ługu o składzie 10 K_2SO_4, 40 $MgSO_4$, 1000 H_2O, który w przybliżeniu odpowiada technicznemu ługowi rozpuszczającemu.

TABLICA IV.

Ziarna < 0,5 *mm:* (rycina 6)

	1 godz	2 godz	3 godz	4 godz
60⁰	61%	73%	81%	87%
80⁰	58%	64%	69%	73%

TABLICA V.

Ziarna 2 *mm:* (rycina 7)

	1 godz	2 godz	3 godz	4 godz
60⁰	42%	56%	69%	72%
80⁰	42%	54%	63%	66%

Przy stosowaniu dwóch różnych przemiałów przy ziarnach 2 *mm* szybkość rozpuszczania jest w przybliżeniu półtora razy mniejsza, niż przy ziarnach < 0,5 *mm*.

Szybkość rozpuszczania z biegiem czasu maleje np. w 60^0 przy ziarnach < 0,5 *mm* rozpuściło się po pierwszej godzinie 61%, zaś w następnej tylko 12%.

TABLICA VI.

Ług rozpuszczający nasycony kalimagnezją i siarczanem potasu w 45⁰ — ziarna < 0,5 *mm;* (rycina 8)

	1 godz	2 godz	3 godz	4 godz
60⁰	70%	82%	92%	96%
80⁰	60%	75%	80%	85%

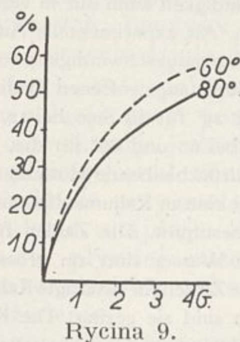
Przy 80° szybkość rozpuszczania jest mniejsza, niż przy 60°.

Przy ługu nasyconym siarczanem potasu i kalimagnezją stosunki są inne. Prędkość rozpuszczania jest tu dość znaczna, prawie taka sama jak w wodzie czystej. Ponieważ ten ług zawiera znaczną ilość siarczanu potasu (18 *mol*) można byłoby wysnuć wniosek, że większa zawartość siarczanu potasu powoduje szybsze rozpuszczanie langbeinitu, natomiast wzrost stężenia siarczanu magnezu działa odwrotnie. Możliwe jest, że ze wzrostem stężenia $MgSO_4$ zmniejsza się t. zw. masa aktywna rozpuszczalnika i przez to zmniejsza się szybkość rozpuszczania się[12]). Również i przy większej zawartości siarczanu potasu z podwyższeniem temperatury od 60° do 80° prędkość rozpuszczania maleje (wykres 8).

Ważną rzeczą jest wpływ zanieczyszczeń koloidalnych. Operując langbeinitem naturalnym, o zawartości prawie stałej 5% części we wodzie nierozpuszczalnych, trudno było stwierdzić ich wpływ na szybkość rozpuszczania, tembardziej że badany langbeinit pochodził z tego samego miejsca swego naturalnego występowania. Jednak udało się przeprowadzić dowód, że obecność koloidalnej zawiesiny może wybitnie zmienić proces rozpuszczania. Przy syntezowaniu ługu rozpuszczającego 40 $MgSO_4$, 10 K_2SO_4, 1000 H_2O użyto zamiast chemicznie czystego siarczanu magnezu technicznego, o zawartości 98% $MgSO_4$, 7 H_2O i około 0,5% części w wodzie nierozpuszczalnych. Zanieczyszczenia te miały charakter koloidalny i zawieszone w wodzie opadały bardzo powoli tak, iż roztwór był mętny.

Prędkość rozpuszczania w takim mętnym ługu była znacznie zmniejszona.

Zbadano tę prędkość dla ziaren 2 *mm*. Wyniki zestawiono w tablicy VII i wykresie 9.



Rycina 9.

TABLICA VII.

Prędkość rozpuszczania w ługu zanieczyszczonym koloidalną zawiesiną.

	1 *godz*	2 *godz*	3 *godz*	4 *godz*
60°	29%	44%	51%	57%
80°	26%	36%	44%	51%

W porównaniu z tablicą V wyraźnie występuje zmniejszenie prędkości rozpuszczania.

Ponieważ proces rozpuszczania jest właściwie odwróceniem procesu krystalizacji, można szukać pewnych analogij tego zjawiska z obniżeniem prędkości krystalizacji, przez dodawanie do przesyconego roztworu barwników organicznych. Ta rzecz została stwierdzona, i dokładnie zbadana przez R. Marc'a[13]). Z czynników, któreby mogły zwiększyć szybkość rozpuszczania, zbadano wpływ ogrzania langbeinitu. Langbeinit badany ogrzewano do 400° w ciągu 15 *min* i rozpuszczano w ten sam sposób co poprzednio.

Na podstawie liczb z tablicy VIII widać, że jedynie prażenie ziaren 2 *mm* powoduje przyśpieszenie procesu rozpuszczania, przy ziarnach poniżej 0,5 *mm* prędkość ta się nie zmienia.

TABLICA VIII.

	bez prażenia		z prażeniem	
	$<$ 0,5 *mm*:	2 *mm*:	$<$ 0,5 *mm*:	2 *mm*:
60°	63%	42%	63%	50%
80°	56%	42%	57%	47%

Zjawisko to tłómaczymy tem, że podgrzanie powoduje rozpryśnięcie większych ziaren tak, że ostatecznie ziarna te rozdrabniając się zwiększają swoją powierzchnię. Przy bardzo drobnych ziarnach ten efekt mechaniczny jest nieznaczny. W każdym razie zjawiska przyspieszenia w rozpuszczaniu na skutek podgrzania — tak jak przy kizerycie — nie stwierdzono[14]).

Ług po rozpuszczeniu takiego podgrzanego langbeinitu wykazuje reakcję alkaliczną, dając z fenolftaleiną zabarwienie różowe. Podobny objaw stwierdził Budnikoff w wypadku ogrzania gipsu.[15]).

Pod względem zamierzanej obecnie na szerszą skalę przeróbki langbeinitu uzyskane wyniki pozwalają nam wyciągnąć następujące wnioski:

Przedewszystkiem proces przemywania langbeinitu surowego od soli kuchennej nie może odbyć się bez większych strat.

Pierwotne przypuszczenie, że langbeinit w nasyconej solance rozpuszcza się z minimalną prędkością, wobec uzyskanych liczb okazuje się niesłuszne. Skoro w 12° po pół godzinie przechodzi do roztworu do 20% langbeinitu i otrzymuje się roztwór nasycony, to przy myciu przeciwprądowem, kiedy wytwarza się nienasycony roztwór soli kuchennej, te straty mniejszemi być nie mogą.

Powolny natomiast proces rozpuszczania

[12]) Nernst; Theoretische Chemie, str. 546, Stuttgart 1926.

[13]) Marc, Z. physik. Chem. **61**, 385 (1908), **67**, 470 (1909), **68**, 104 (1909).

[14]) Pfeiffer, Handbuch der Kalindustrie, str. 276. Brunświg 1887.

[15]) Budnikoff, Z. anorg. Chem. **125**, 257, (1922).

langbeinitu w ługach macierzystych nigdy nie pozwoli na całkowite nasycenie tych ługów kalimagnezją. Rozpuszczanie we wodzie odbywa się z dostateczną prędkością i ługi nasycone prędzej można tu uzyskać, skoro po 1 *godz* prawie 90% całkowitej ilości langbeinitu przechodzi do roztworu.

Pierwotny projekt przeróbki langbeinitu, podany przez ś. p. Dra Koelichena, szedł właśnie w tym kierunku, by rozpuszczać langbeinit w wodzie i ługi macierzyste rozcieńczać wodą, zwiększając w ten sposób prędkość rozpuszczania w nich langbeinitu[16]).

Tablica IX pozwala zorjentować się jakie ilości langbeinitu przechodzą do roztworu na 1 m^3 ługu rozpuszczającego.

TABLICA IX.

Ziarna < 0,5 *mm*.

ług rozpuszczający: 10 K_2SO_4 40 $MgSO_4$ 1000 H_2O.

	1 *godz*	2 *godz*	3 *godz*	4 *godz*	Całkowita ilość langbeinitu do rozpuszczania
60°	84 *kg*	17 *kg*	10 *kg*	8 *kg*	138 *kg*
80°	106 *kg*	12 *kg*	9 *kg*	7 *kg*	184 *kg*

Rozpuszczanie w 80°, pomimo mniejszej szybkości, jest korzystniejsze, niż w 60°, bo w ciągu pierwszej godziny więcej langbeinitu przechodzi do roztworu, natomiast dalszy wzrost stężenia odbywa się powolniej.

Jednak w 60° ilość langbeinitu nierozpuszczonego jest mniejsza i wskutek tego dalsze traktowanie tej pozostałości, np. usuwanie jej celem dalszego jej rozpuszczania, byłoby wygodniejsze niż w 80°, kiedy masa pozostałości jest większa. Widoczne jest dalej, że czas rozpuszczania powyżej jednej godziny nie byłby celowy, bo po drugiej godzinie zbyt mało przechodzi do roztworu.

Drobny przemiał przy rozpuszczaniu jest konieczny. Aby uniknąć mielenia, próbowano zwiększać powierzchnię langbeinitu rozpuszczanego, przez wprowadzenie nadmiaru langbeinitu gruboziarnistego. Jednak ma to tę niekorzystną stronę, że, jak wspomniano powyżej, zwiększa się stężenie siarczanu magnezu, a odpowiednio zmniejsza się stężenie siarczanu potasu. Wtenczas nietylko zmniejszy się wydajność krystalizatu z jednostki objętości ługu, lecz i jakość jego spadnie, bo przy osiągnięciu pewnych stężeń siarczanu magnezu ten ostatni może wydzielić się przy schłodzeniu roztworu[17]).

Jasne zatem musi być, że najkorzystniejszy skład ługów uzyskuje się rozpuszczając ściśle określone ilości langbeinitu w ługu. Powiększenie stosunku masy langbeinitu do masy ługu zwiększa stężenie siarczanu magnezu i powoduje zmniejszenie stężenia siarczanu potasu w otrzymanych po rozpuszczeniu ługach gorących.

---

[16]) Längauer, Przegląd Górniczo-Hutniczy, **14**, 553 (1932).

[17]) Längauer, Przegląd Górniczo-Hutniczy. l. c.

TABLICA X.

Składy ługów: po 1 godzinie rozpuszczono: (w *mol*/1000 *mol* wody)

60°

	teoretyczna ilość langbeinitu przemiał < 0,5 *mm*:	przemiał 3 *mm* 6-krotny nadmiar	4-krotny	2-krotny
$MgSO_4$	47,4	55	52	46,1
K_2SO_4	13,5	13,4	13	12,3
Na_2Cl_2	0,7	3,0	2,7	1,2

80°

	przemiał < 0,5 *mm*: teoretyczna ilość:	2-krotny nadmiar:	przemiał 3 *mm*: teoretyczna ilość:	2-krotny nadmiar:
$MgSO_4$	50,0	55,0	44,5	47,5
K_2SO_4	15,0	14,1	12,5	12,0
Na_2Cl_2	0,6	0,9	1,0	1,5

Praca ta została wykonana za poparciem Spółki Akcyjnej Eksploatacji Soli Potasowych.

JWPP. Prezesowi Inż. A. Podoskiemu i Dyr. Inż. A. Dietziusowi za zachęcenie mnie do tej pracy i pełne zrozumienia zainteresowanie wyrażam głębokie podziękowanie.

ZUSAMMENFASSUNG.

Die Verarbeitung des Langbeinites I. Die Lösungsgeschwindigkeit des natürlichen Langbeinites.

Die Auflösungsgeschwindigkeit von Langbeinit ist für die Methode seiner Aufbereitung von entscheidender Bedeutung. Es wurden die Methoden besprochen, die diese Geschwindigkeit zu charakterisieren vermögen. Bei technischen Untersuchungen ist die Bestimmung der Grösse *K* nicht bequem. Die die Löslichkeit regelnde Gleichung von Noyes kann für den Lösungsprozess des Langbeinits nicht in Anwendung kommen, da für seine Lösungsgeschwindigkeit die Hydratationsgeschwindigkeit und die Lösungsgeschwindigkeit der Hydratationsprodukte massgebend ist. Die Hydratationsgeschwindigkeit kann nur in verdünnten Lösungen bestimmt werden. Als experimentelle Aufgabe galt die Bestimmung der Lösungssgeschwindigkeit von Langbeinit unter den in der Technik angetroffenen Bedingungen. Dieselbe wurde bei 12 und 25° für die Sole, bei 12, 25, 45, 60 und 80° für das Wasser, bei 60 und 80° für die, nach Verarbeitung des Langbeinits zurückbleibende Mutterlauge, und schliesslich bei 60 und 80° für eine an Kaliumsulfat und Kalimagnesia gesättigte Lauge, bestimmt. Die Zahlen für die Lösungsgeschwindigkeit im Wasser sind am grössten. Am nächsten kommen ihnen die Zahlen für gesättigte Kaliumsulfatlauge. Für die Mutterlaugen sind sie gering. Die Korngrösse übt auf die Lösungsgeschwindigkeit einen grösseren Einfluss bei der Lauge aus, als bei Wasser. Bei 80° ist die Lösungsgeschwindigkeit kleiner, als bei 60°. Kolloide Verunreinigungen setzen sie herab. Eine Erwärmung wirkt nur bei beträchtlicher Korngrösse günstig. Es wurde die Zusammensetzung der ungesättigten Laugen bestimmt, die durch Auflösen eines Ueberschusses an Langbeinit in der Mutterlauge entstehen. Diese Resultate gestatten es eine neue Vorstellung über die Bedingungen bei der Auswaschung von Kochsalz aus Langbeinit sowie bei der Auflösung von Langbeinit zu bilden.

Wykrywanie oleju drzewnego

Procédé pour déceler l'huile de bois

Inż. Z. LEPPERT i Z. MAJEWSKA

Nadeszło 5 czerwca 1934

Olej drzewny stanowi surowiec, którego cenne własności znane były już dawno, zaczęto je jednak wykorzystywać w praktyce dopiero w ciągu ostatnich 40 lat. W tym stosunkowo krótkim czasie olej drzewny zdobył już sobie jednak wielkie uznanie i stanowi obecnie jeden z najcenniejszych materjałów podstawowych przy fabrykacji farb i lakierów, daje bowiem przy szybkiem schnięciu błonę twardą, elastyczną, odporną na działanie wody i chemikaljów.

Wobec wzrastającego zainteresowania już przed laty wyłoniła się kwestja wykrywania oleju drzewnego drogą analizy chemicznej, napotkano tu jednak na poważne trudności, olej drzewny jest bowiem, jak wiadomo, produktem naturalnym, a nie indywiduum chemicznem i wykrycie go obok innych olejów roślinnych przedstawia zagadnienie bardzo skomplikowane.

Wszystkie dotąd znane reakcje szły drogą wykorzystywania charakterystycznej dla oleju drzewnego koagulacji pod wpływem środków chemicznych.

Najstarsza z metod — metoda Mac Ilhiney'a zmodyfikowana przez Marcussona[1]) polega na wywoływaniu koagulacji działaniem jodu w chloroformie i ekstrahowaniu rozpuszczalnej pozostałości. Metoda ta według Wolffa,[2]) który sprawdzał dokładnie reakcję na olej drzewny, daje dobre rezultaty, o ile badany olej koaguluje, koagulacja oleju tą metodą zawodzi jednak często. Zaznaczyć przytem należy, iż obecność terpentyny, sykatywów ołowiowych, benzyny — nawet po jej usunięciu — przeciwdziała koagulacji.

Metoda Scheibera[3]) polegająca na wywoływaniu koagulacji przy pomocy $SnCl_2$, zawodzi rzadko, wykazuje jednak często olej drzewny tam, gdzie go wcale niema. Badania Wolffa wykazały, iż przy metodzie Scheibera w koagulacie znajduje się częściowo kwas olejowy, w płynnej pozostałości zaś kwas β-eleostearynowy, co wskazuje na niecałkowite rozdzielenie.

Metoda Marcussona[4]) wywoływania koagulacji oleju drzewnego kwasem siarkowym, lub azotowym nie daje wyraźnych rezultatów przy niewielkich zawartościach oleju drzewnego w badanej mieszaninie olejów.

Metoda Wolffa polegająca na określaniu współczynnika załamania światła kwasów tłuszczowych w połączeniu z jedną z metod analitycznych pozwala przy zgodności wyników wyprowadzać wnioski o zawartości oleju drzewnego.

Obserwowanie czasu ścinania oleju drzewnego w temperaturze ok. 300° (Metoda Worstala zmodyfikowana przez Boltona i Gardnera[5]), metoda Jordana)[6]) służy naogół do badania stopnia czystości oleju drzewnego. W danej chwili zatem wykrywanie oleju drzewnego jest możliwe z pewnym błędem w mieszaninie olejów surowych — wykrywanie w mieszaninie olejów zagęszczonych, lub lakierze — wręcz niemożliwe. Według zdania Wolffa i Rabinowicza[7]) możliwość wykrywania oleju drzewnego w mieszaninie olejów zagęszczonych lub lakierze stoi pod wielkim znakiem zapytania.

Z drugiej strony najbardziej istotną rzeczą jest wykrywanie oleju drzewnego w produktach już przerobionych, to znaczy w olejach zagęszczonych i lakierach. Wykrywanie oleju drzewnego w lakierach jest ogromnie utrudnione, gdyż do większości lakierów stosuje się naogół olej drzewny już przerobiony— olej drzewny zagęszczony, olej drzewny zagęszczony w mieszaninie z lnianym, lub wreszcie olej drzewny łączony z żywicami w wyższej temperaturze.

Wszystkie wyżej opisane reakcje obok dłuższych manipulacyj dają rezultaty niepewne, jeśli chodzi zaś o określanie współczynnika załamania światła — niekażde laboratorjum posiada refraktometr — dlatego też staraliśmy się opracować metodę jakościowego wykrywania oleju drzewnego, metodę wyłącznie orjentacyjną, lecz możliwą do szybkiego wykonania w każdem technicznem laboratorjum.

Aby stwierdzić obecność oleju drzewnego — kroplę badanego oleju, lub stopu lakierowego zagęszczonego przez odparowanie części rozpuszczalnika umieszcza się na szkiełku zegarkowem i zadaje kroplą kwasu siarkowego rozcieńczonego w stosunku siedmiu części kwasu siarkowego stężonego (o c.wł. 1,84) na jedną część wody. W razie obecności oleju drzewnego kropla kwasu nie rozlewa się, lecz utrzymuje się na powierzchni oleju, ciemnieje i po krótkiej

[1]) Farben Ztg. **31**, 1854 (1926).
[2]) Wolff, Zeidler, Rabinowicz. Farben Ztg. **33**, 896 (1928).
[3]) Farben Ztg. **35**, 2177 (1930).
[4]) Marcusson, Farben Ztg. **37**, 1354 (1932).
[5]) Gardner — Scheifele, Untersuchungsmethoden, str. 450.
[6]) Farben Ztg. **38**, 1612 (1933).
[7]) Farben Ztg. **37**, 19 (1932).

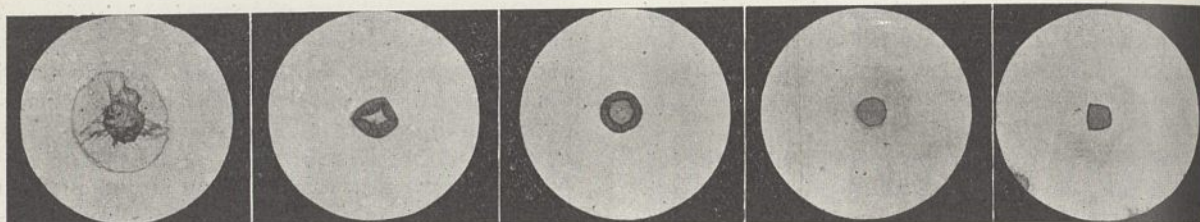
chwili, wskutek powstawania, na granicy zetknięcia oleju z kwasem, charakterystycznej błonki, przybiera kształt wieloboku o wyraźnie odcinających się krawędziach. Im większa jest domieszka oleju drzewnego, tem rysunek ten występuje wyraźniej.

Zostawiając narazie na stronie teoretyczne wyjaśnienie tego zjawiska, staraliśmy się zbadać możliwie dokładnie praktyczne zastosowanie tej reakcji.

Próby wykonane zostały na: mieszaninach oleju lnianego surowego z drzewnym surowym, mieszaninach oleju lnianego zagęszczonego z drzewnym zagęszczonym, mieszaninach oleju lnianego z drzewnym wspólnie zagęszczanych, oleju lnianym przedmuchiwanym, lakierach o różnych zawartościach oleju drzewnego i różnie przygotowywanych.

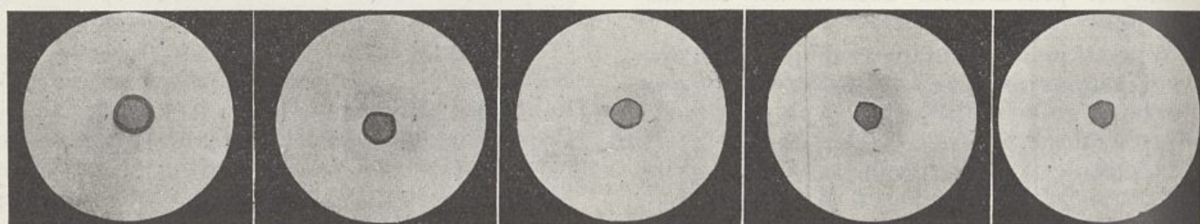
Załączone fotografje wykazują otrzymane wyniki.

Mieszaniny oleju lnianego surowego z olejem drzewnym surowym



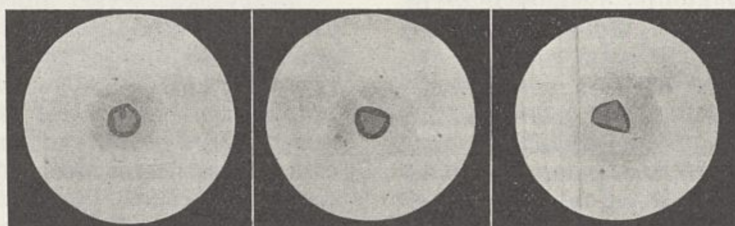
1. 0% ol. drz. surowego. 2. 10% ol. drz. surowego. 3. 20% ol. drz. surowego. 4. 50% ol. drz. surowego. 5. 100% ol. drz. surowego.

Mieszaniny oleju lnianego zagęszczonego z olejem drzewnym zagęszczonym



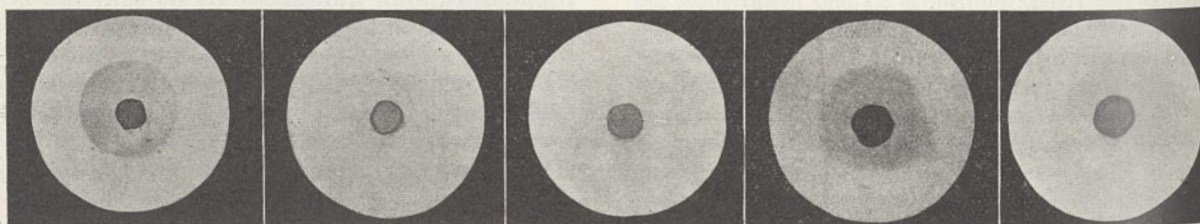
6. 0% ol. drz. zagęszczonego. 7. 10% ol. drz. zagęszczonego. 8. 20% ol. drz. zagęszczonego. 9. 50% ol. drz. zagęszczon. 10. 100% ol. drz. zagęszczon.

Mieszaniny lnianego oleju z olejem drzewnym zagęszczane wspólnie



11. 10% ol. drz. 12. 20% ol. drz. 13. 50% ol. drz.

Oleje różnie preparowane i stopy lakierowe



14. ol. lniany przedmuchiwany. 15. ol. lniany silnie zagęszczony. 16. Stop lakierowy — — 30% ol. drz. zag. 17. Stop lakierowy — — 12,5% ol. drz. zag. 18. Stop lakierowy — — 0% ol. drz.

Zaznaczyć należy, iż ponieważ chodziło o uchwycenie najbardziej charakterystycznego momentu przebiegu reakcji — zdjęcia wykonywano po różnym czasie działania odczynnika. Przy wykrywaniu oleju drzewnego w lakierach reakcja przeprowadzana była na zagęszczonych stopach, gdyż po odparowaniu części rozpuszczalnika proces ten przebiega o wiele wyraźniej.

Jak to uwidoczniają fotografje, przy działaniu odczynnika na czysty olej lniany surowy (1) — kropla rozlewa się w bardzo charakterystyczny sposób, przy czystym oleju lnianym zagęszczonym (6) — rozlanie to natomiast już nie następuje. Olej lniany przedmuchiwany, a podobnie do niego również oleje siarkowane, oleje gęste utlenione skutkiem długiego stania dają powyżej opisaną reakcję; stanowi to jeden dowód więcej, iż z oleju lnianego można przez odpowiednie preparowanie otrzymać w rezultacie produkty właściwościami swemi zbliżone do oleju drzewnego.

Reakcja ta dla lakierów zawierających olej drzewny zagęszczany z żywicą, lub olej drzewny surowy wypada niewyraźnie, stwierdzić jednak należy, iż o ile dla lakierów wykrywanie oleju drzewnego tą drogą w niektórych wypadkach zawodzi, o tyle dla olejów zagęszczonych, przy zawartości oleju drzewnego nie mniejszej jak 10%, metoda ta może być uważana za pewną, co stanowi już duży krok naprzód.

RÉSUMÉ.

L'huile de bois (l'huile de Chine) est l'une des plus importantes matières premières dans la fabrication des vernis et des couleurs. En séchant elle forme des pellicules dures, élastiques et résistantes à l'action de l'eau et des réactifs chimiques. Il n'est pas facile de déceler l'huile de bois par l'analyse. Les méthodes en usage donnent des résultats peu satisfaisants lorsqu'il s'agit de déceler l'huile de bois dans un mélange d'huiles crues. Dans le cas d'huiles cuites elles sont encore moins sûres et donnent des résultats douteux.

La méthode que nous proposons est destinée aux recherches rapides. On met sur un verre de montre une goutte d'huile, puis on y dépose une goutte d'acide sulfurique (étendu d'une partie d'eau sur sept parties d'acide de densité 1,84). Lorsque l'huile étudiée contient de l'huile de bois, la goutte d'acide ne se répand pas, mais elle se maintient sur la surface de l'huile. Elle brunit ensuite et dans quelques instants elle prend la forme d'un polygone aux côtés clairement dessinés. Le dessin est d'autant plus clair, que la teneur en huile de bois est plus grande.

Sur les photographies on voit les résultats obtenus avec des mélanges d'huiles crues, d'huiles cuites et avec des vernis contenant de l'huile de bois. On obtient les mêmes résultats avec des huiles de lin à travers desquelles on a soufflé de l'air ou sulfurées.

La réaction qui décèle l'huile de bois dans les vernis donne quelquefois des resultats trompeurs. Elle est sûre dans le cas d'un mélange d'huiles cuites, lorsque la teneur en huile de bois n'est pas inférieure à 10%.

O składzie gazolin polskich

La composition des gazolines polonaises

Dr. Z. ŁAHOCIŃSKI, Dr. Inż. Z. TOMASIK

Laboratorjum Państwowej Fabryki Olejów Mineralnych „Polmin" w Drohobyczu

Nadeszło 13 lipca 1934

Początki naszego przemysłu gazolinowego należy odnieść do tych czasów, kiedy zaczęto zbierać samodzielnie kondensujące się węglowodory płynne, czyto w przewodach gazowych, czyteż w naczyniach pozostających z temi przewodami w ścisłym związku. Dalszym etapem postępu technicznego na tym odcinku było stosowanie do absorbcji tych węglowodorów płynnych medjów. Nad zagadnieniem tem pracowali jeszcze w latach 1913/14 w Państwowej Fabryce Olejów Mineralnych dyr. Biluchowski i prof. Pilat[1]), Wynikiem tych prac było postawienie na rafinerji aparatury technicznej, w skład której m. i. wchodził absorber systemu Pintscha. Z tych skromnych, niemniej jednak celowych początków, rozwinął się w ciągu niewielu lat dział przemysłu naftowego, który dzięki swym rozmiarom musi ściągnąć na siebie specjalną uwagę.

Wytwórczość gazoliny, t. j. produktów ciekłych, otrzymywanych z „mokrych gazów", uchodzących z szybów gazowo-naftowych, wynosi 4197 wagonów rocznie[2]). Porównując tę wytwórczość z benzyną otrzymywaną z rop, a która wynosi 9069 wagonów na rok, zorjentujemy się w roli, jaką z natury rzeczy musi odgrywać gazolina w przemyśle naftowym, szczególnie dzięki uprzywilejowanemu stanowisku w PEN'ie.

Krajem, który dzięki ogromnej produkcji gazu ziemnego oraz zapotrzebowaniu środków napędowych, przy niesłychanie szybkiej motoryzacji, stał się największym producentem gazoliny, jest Ameryka. Tam też problem należytego zorganizowania i zmodernizowania produkcji stał się niejako dominujący i został w konsekwencji należycie rozwiązany. Sprawa ta w założeniu swojem już bardzo trudna, na gruncie amerykańskim była o tyle

[1]) Kopalnictwo naftowe w Polsce 1933. Karpacki Instytut Geologiczno-Naftowy.

[2]) Neftjanoje Dieło, zeszyt 3, (1914).

prostsza, że należało ją tam rozwiązać z punktu widzenia prawie wyłącznie konsumenta-automobilisty. Toteż jeżeli się przegląda prace z ostatnich lat, to główne momenty streszczają się w dążności do usprawnienia pracy gazoliny jako materjału pędnego w motorze, oraz do zredukowania manka, przy mieszaniu z benzyną produkowaną z rop.

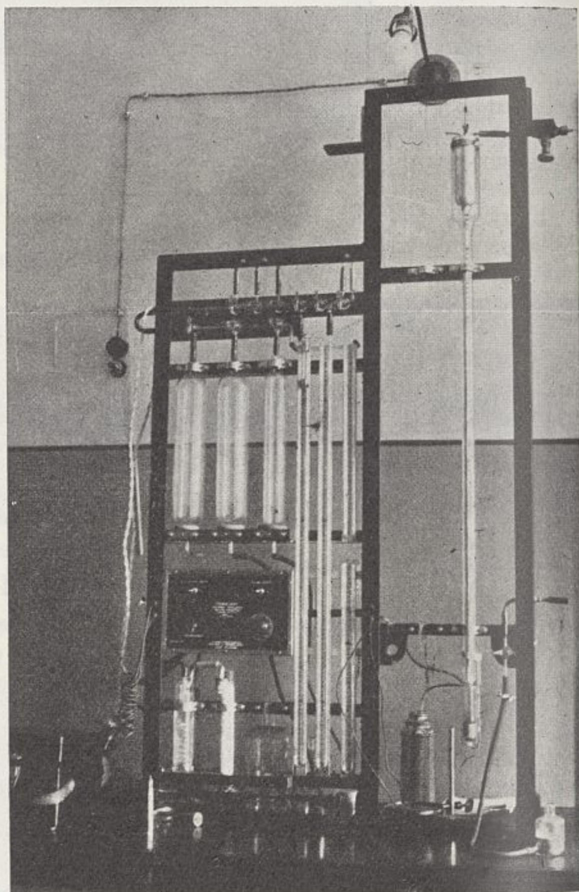
Łącznie z powyższemi problemami, wysuwał się niemniej trudny problem analitycznego badania kondensatów gazolinowych. Metody dystylacyjne zwyczajne, nawet przy najskrupulatniejszej precyzji, zawodzą w zupełności. Skład jednakowoż tych kondensatów, jako mieszaniny najniższych węglowodorów alifatycznych, nie wykazujących wybitniejszych różnic analitycznych, wskazywał na to, że może najwłaściwszą drogą, jaka dawałaby widoki ilościowego oznaczenia poszczególnych indywiduów, jest dystylacja, ale wypracowana w tej formie, aby dawała optimum możliwości frakcjonowania. Ten problem udało się w Ameryce rozwiązać pomyślnie i to naszemu rodakowi W. Podbielniakowi. Niezależnie od tego, u nas w kraju, prof. K. Kling skonstruował aparat, pozwalający na ścisłe analizowanie gazów i gazolin, oparty również na dokładnem frakcjonowaniu.

Istotnemi częściami aparatu Podbielaka są: (rycina 1) do precyzji doprowadzona kolumna rektyfikacyjna (z deflegmatorem chłodzonym ciekłem powietrzem lub stałym bezwodnikiem węglowym) doskonale zaizolowana od zewnątrz płaszczem próżniowym z osłoną metalową, naczynia w których odbiera się rektyfikaty w formie gazów doskonałych, a więc pod zmniejszonem ciśnieniem, manometry i termoelement do mierzenia temperatury.

Przy odpowiedniem ciśnieniu i ilości spływającej flegmy w kolumnie rektyfikacyjnej oraz przy należytej szybkości dystylacji, można osiągnąć ścisły rozdział indywiduów chemicznych. Przedstawiając bieg rektyfikacji na wykresie (rycina 2) tak, że na osi odciętych będziemy znaczyć temperaturę gazów uchodzących u góry kolumny, a na osi rzędnych przyrosty ciśnienia w zbiornikach odbiorczych, otrzymamy linję łamaną, składającą się prawie tylko z odcinków prostych. Wysokość poziomu tych linij odpowiada temperaturze wrzenia dystylującego indywiduum, długość poziomej linji jest równa ilości rektyfikatu.

Zdając sobie sprawę z doniosłości poznania składu gazolin, mimo poważnych kosztów, „Polmin" nabył wypracowany przez Podbielaka aparat, co umożliwiło wykonanie szeregu analiz, charakterystycznych dla naszego przemysłu gazolinowego produktów.

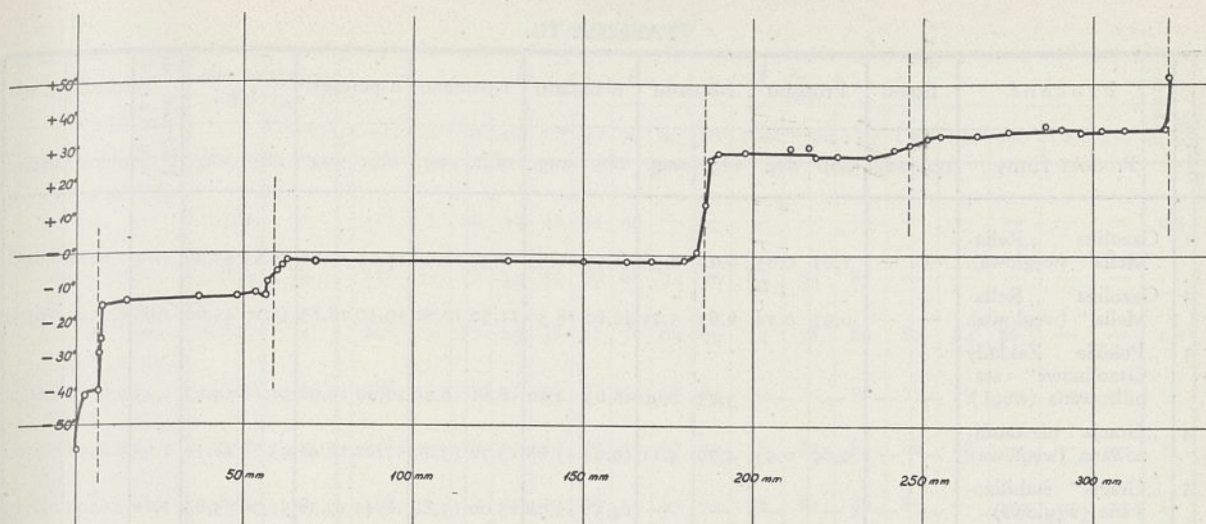
Jak wspomnieliśmy powyżej, wypracowanie norm odbywało się z uwzględnieniem przedewszystkiem wymogów automobilisty jako konsumenta. Automobilista, poza ilością kaloryj, którą w sobie kryje materjał pędny, musi zwracać uwagę na jakość tych kaloryj, wyrażającą się między innemi w lotności benzyny, zależnej od niej łatwości startu i gwarancji nietworzenia się korków benzynowych w przewodach doprowadzających materjał pędny do gaźnika (w niedość skrupulatnie przemyślanych konstrukcjach silników, przewody te leżą w bliskiem sąsiedztwie rury wylotowej dla gazów spalinowych, co naturalnie powoduje nagrzewanie się przewodu



Rycina 1.

i w konsekwencji wzmaga niebezpieczeństwo powstawania przerw). Nakoniec lotność decyduje o stratach magazynowych.

Miarą lotności benzyn przyjętą przez przemysł naftowy jest prężność par oznaczana według metody Reida oraz dystylacja Englera, względnie jej modyfikacja w opracowaniu ASTM, która poza pewnemi zmianami wymiarów aparatu inaczej interpretuje wynik analizy, a mianowicie dolicza straty dystylacyjne do odczytów robionych tak, jak



Rella-Mella dn. 8.III
cyst. 555823
pr. p. według Reida 2,16 *kg/cm*²
c. wł. znalez. 0,6485
c. wł. obl. 0,6474

	△ mm	cm³	% obj.	% wag.	
propan	1	0,393	1,07	0,85	29,56
izo-butan	52	3,526	9,63	8,36	
butan	127	8,334	22,77	20,35	
izopentan	60	4,545	12,42	11,99	
pentan	76	5,692	15,55	15,15	
pozostałość		14,100	38,53	43,26	
		36,59	99,97	100,06	

Rycina 2.

w normalnej dystylacji Englerowskiej. Zależność cyfrową pomiędzy dystylacją według ASTM'a a sprawnością nowoczesnego silnika samochodowego podaje poniższe zestawienie[3]) (tablica I):

TABLICA I.

Temperatura	10%		35%		90%	
a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*	*g*
26,5⁰	60⁰	110⁰	112⁰	135⁰	199⁰	232⁰
10	51,6	87,8	93	121	190	215
— 6,6	43,3	65,5	79	110	143	205
— 23	32,2	38	51,6	99	138	205

W kolumnie *a* podana jest temperatura powietrza, przy której silnik ma przyjść do ruchu. W kolumnie *b* i *c* mamy najniższą i najwyższą temperaturę dopuszczalną dla 10% dystylatu, przy pewności łatwego startu i nietworzeniu się korków benzynowych. W kolumnie *d* i *e* podano maksymalną temperaturę dystylacji 35% benzyny, pozwalającej na rozruch motoru bez dławienia przepustnicą po ½ względnie po 2 minutach. Wreszcie w kolumnie *f* i *g* mamy miminalną i maksymalną temperaturę 90% dystylatu, od czego zależy należyta praca motoru bez strat przy akceleracji.

Na prężność par gazoliny i straty dystylacyjne oraz magazynowe wpływa oczywiście zawartość lekkich składników. Poniżej zamieszczamy tablicę własności najlżejszych składników gazolinowych.

TABLICA II.

Węglowodór	Cięż. właściwy przy 15⁰	Temp. wrzenia	Prężność par w *kg/cm*²	
			przy 15⁰	przy 38⁰
metan . .	—	— 161⁰	—	—
etan. . .	0,432	— 88,3⁰	35,15	56,10
propan. .	0.515	— 42⁰	7,52	13,90
i—butan .	0,562	— 12,2⁰	2,72	5,46
n—butan .	0,581	— 0,6⁰	1,85	3,84
i—pentan .	0,625	+ 28⁰	0,66	1,44
n—pentan	0,632	+ 36⁰	0,49	1,13
n—heksan	0,663	+ 69⁰	0,12	0,46

Z zestawienia widzimy, że specjalnie wysokie prężności par wykazują propan, izobutan i normalny butan. Dlatego też gazolina odpowiadająca wymogom automobilisty nie powinna zawierać propanu i izobutanu, co do normalnego butanu, to ilości jego nie powinny być zbyt wielkie.

Rzućmy teraz okiem na obraz naszej produkcji gazolinowej: pod względem technologicznym dają się zauważyć dwa systemy produkcji, które opanowują cały teren, a mianowicie adsorbcyjno-węglowy i adsorbcyjno-olejowy, przyczem dominuje system pierwszy. System kompresyjny wyszedł z użycia. Jedynie tam, gdzie posiadamy naturalne ciśnie-

[3]) Dane zaczerpnięte z „The volatility of motor fuels", G. G. Brown, 1930 r.

TABLICA III.

Szereg	Procent	Etanu		Propanu		i-butanu		n-butanu		i-pentanu		n-pentanu		pozostałości		Prężność par w/g Raida	c. wł.	c. wł.
	Produkt firmy	obj.	wag.	obj.	wag.	obj.	wag.	obj.	wag.	obj.	wag.	obj.	wag.	obj.	wag.		oblicz.	znalez.
1	Gazolina „Rella-Mella" (węglowa).	—	—	1,07	0,85	8,63	8,36	22,77	20,35	12,42	11,99	15,55	15,15	38,53	43,26	2,16	0,6474	0,6485
2	Gazolina „Rella-Mella" (węglowa).	—	—	0,97	0,74	6,65	5,71	20,60	18,30	11,30	10,80	19,50	18,85	41,10	45,60	1,95	0,6532	0,6570
3	„Polskie Zakłady Gazolinowe" stabilizowana (węgl.).	—	—	—	—	3,43	2,90	16,63	14,50	8,81	8,26	20,99	19,90	50,11	54,43	1,45	0,6665	0,6658
4	„Gracja" niestabilizowana (węglowa).	—	—	0,69	0,54	4,79	4,11	19,94	17,68	13,72	13,09	17,02	16,41	43,81	48,18	1,65	0,6558	0,6560
5	„Gracja" stabilizowana (węglowa) .	—	—	—	—	—	—	14,57	12,78	15,00	13,88	18,44	17,38	51,79	55,84	1,12	0,6704	0,6720
6	„Gracja" stabilizowana (węglowa) .	—	—	—	—	—	—	10,98	9,46	13,83	12,82	23.04	21,63	52,15	56,08	0,96	0,6740	0,6740
7	„Gracja" frakcja propano-butanowa.	0,68	0,49	27,69	25,90	56,45	57,61	15,16	15,99	—	—	—	—	—	—	—	0,5507	—
8	„Gracja" frakcja butanowa	—	—	2,09	1,86	20,16	19,63	74,64	74,14	3,10	3,35	—	—	—	—	—	0,5771	—
9	Gazolina „Gazolina" niestab. (olej.)	—	—	2,60	2,07	9,19	7,99	20,17	18,14	11,52	10,94	16,84	16,47	39,67	44,37	2,28	0,6460	0,649
10	Gazol „Gazolina" .	1,33	1,05	45,63	43,14	21,96	22,66	31,07	33,14	—	—	—	—	—	—	—	0,5446	—
11	Gazolina „Gazolina" lekka . . .	0,15	0,10	1,44	1,23	6,76	6,29	51,29	49,34	8,52	8,82	25,29	26,47	6,53	7,73	3,35	0,6038	0,6040
12	„Gazy" (naftowa).	—	—	—	—	0,51	0,42	12,11	10,30	14,16	12,97	13,57	12,55	59,60	63,74	1,12	0,6836	0,6862
13	„Gazy" (węglowa).	—	—	—	—	0,55	0,43	21,10	18,91	20,90	20,19	20,90	20,44	36,40	37,20	1,63	0,6480	0,6507
14	Mościce" (węglowa)	—	—	1,51	1,21	7,73	6,77	20,92	18,94	17,79	17,33	17,84	17,57	34,20	38,16	1,96	0,6412	0,6430
15	„Rostoki" . . .	—	—	—	—	—	—	0,73	0,57	1,97	1,67	2,23	1,95	95,06	95,83	0,24	0,7361	0,7368
16	Benzyna lotnicza .	—	—	—	—	—	—	0,78	0,62	2,25	1,92	3,56	3,07	93,40	94,39	0,26	0,7340	0,7343
17	„Gracja" propan .	0,62	0,46	88,30	87,60	11,08	12,00	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,5190	—
18	„ „	0,59	0,45	74,26	72,65	23,40	24,98	1,74	1,91	—	—	—	—	—	—	—	0,5264	—
19	„ „	0,54	0,42	48'13	45,71	35,22	36,48	13,73	14,69	2,35	2,70	—	—	—	—	—	0,5420	—
20	„ „	0,59	0,45	35,50	33,56	62,51	64,49	1,42	1,49	—	—	—	—	—	—	—	0,5445	—

nie złóż jak np. w Rostokach obok Jasła, otrzymuje się przy adjabatycznej ekspansji pewne ilości ciekłych węglowodorów o własnościach podanych w tablicach III i IV. Nr. 15.

Decydującym momentem w posługiwaniu się olejem do absorbcji jest dążenie do wyeliminowania kosztownego węgla i to w dodatku sprowadzonego z zagranicy. Niestety w naszych warunkach, gdzie przeważna ilość gazów zawiera w swym składzie powietrze, dochodzące niejednokrotnie do 80%, system olejowy nastręcza poważne trudności natury technicznej. Toteż system węglowy stojący na wysokim poziomie sprawności, pozostanie prawdopodobnie długo jeszcze systemem podstawowym.

Jedna z firm, a mianowicie „Gazy Ziemne" w Schodnicy posługują się systemem naftowo-węglowym, który polega na tem, że wprowadza się najpierw gazy do adsorberów z ciężką naftą, poczem częściowo odgazolinowane przepędza się przez węgiel. Gazolina otrzymana z nafty jest cięższa i zawiera przeważnie ciżkie węglowodory (tablice III i IV. Nr. 12 i 13).

Przeglądając wyniki analiz trudno jest wysnuć wnioski co do związku pomiędzy systemem absorbcji, a składem gazoliny, gdyż wpływają na to jednocześnie takie czynniki, jak skład gazów, będący w zależności od tego, czy są to stare czy też nowe złoża gazowe, od ilości powietrza w gazach, od stopnia przeciążenia medjum pochłaniającego, podyktowanego względami technicznemi, lub też gospodarczemi.

Gazolinę z medjum pochłaniającego otrzymuje się wypędzając ją parą wodną. Małe gazoliniarnie starają się przytem, jaknajwiększą ilość gazoliny skroplić. Część nieskroploną zużywa się na opał, co zatem pomniejsza wytwórczość zakładu. Inaczej

TABLICA IV.

Gazolina z firmy:	c. wł.	Skład Tab. II szereg:	Dystylacja Englera																	Pozostałość	Strata
			p. wrz.	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	110°	120°	130°	140°	150°	160°	170°		
„Gazolina" lekka olej. . .	0,604	11	11°	5	20	34	42	44	45	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,5	54
„Mościce" niestab. węgl. .	0,643	14	19°	—	18	35	49	59	68	74	79	83	84	85	—	—	—	—	—	1	14
„Rella - Mella" niestab. węgl.	0,649	1	20°	—	11	25	38	47	56	64	69	74	78	80	82	84	86,5	—	—	1,5	12
„Gazolina" niestab. olej. . .	0,649	9	18°	1	13	25	36	47	52	58	64	69	72	75	77	79	—	—	—	1	20
„Gracja" niestab. węgl. .	0,656	4	21°	—	12	27	39	50	59	66	73	78	82	84	86	88	—	—	—	1	11
„Rella - Mella" niestab. węgl.	0,657	2	18°	1	12	25	37	48	57	65	72	78	81	86	87	—	—	—	—	1	12
„P. Z. G." stabil. węgl. . .	0,666	3	23°	—	7	22	36	47	59	68	76	82	86	89	91	92	—	—	—	1	7
„Gracja" stabil. węgl. . . .	0,672	5	29°	—	—	20	38	51	62	70	77	83	87	90	92	93	95	—	—	1	4
„Gracja" stabil. węgl. . . .	0,674	6	29°	—	—	14	33	47	60	70	78	84	89	92	94	95	96	—	—	1	3
„Gazy ziemne" węgl. . . .	0,686	12	26°	—	1	6	16	28	42	58	73	85	89	92	—	—	—	—	—	1	7
„Polmin" benzyna lotn. . .	0,734	16	55°	—	—	—	—	—	1	9	52	62	72	88	96	98	—	—	—	1	1
„Rostoki" . .	0,737	15	64°	—	—	—	—	—	0,5	4	22	45	63	76	83	89	94	96	98	1	1

pracują większe firmy, te chwytają gazy pod ciśnieniem i wytwarzają z nich propano-butany znane w handlu pod nazwą gazolu lub eteryny.

Schematy przeróbcze są naogół różne. Nie wdając się w szczegóły, podamy schematy przeróbcze dwu największych producentów gazoliny, a to firmy „Gracja", należącej do koncernu „Małopolska" i firmy „Gazolina". Pierwsza z nich gazolinę absorbuje w węglu, poczem po wypędzeniu parą wodną otrzymuje część jako ciecz, nie wrzącą w zwykłej temperaturze i ciśnieniu, oraz część jako dystylaty zebrane w ciśnieniowych zbiornikach. Wszystkie te produkty zmieszane następnie ze sobą tworzą gazolinę surową (tablice III i IV Nr. 4), którą poddaje się uwolnieniu od najlżejszych składników czyli t. zw. stabilizacji, przyczem otrzymuje się gazolinę stabilizowaną (tablice II i IV Nr. 5 i 6) o niskiej prężności par, małych stratach dystylacyjnych, wolną od propanu i izobutanu a częściowo i *n*-butanu oraz dwie frakcje: jedną zawierającą niemal wyłącznie butany i drugą bogatą w propan. Przez odpowiednie nastawienie stabilizatora można otrzymać frakcje różniące się zawartością propanu i butanów, jak to uwidoczniono w tablicy I i IV (Nr. 17, 18, 19 i 20).

Inaczej nieco pracuje firma „Gazolina", która oparta jest o olej gazowy. Gazolinę zaabsorbowaną w oleju wypędza się parą wodną. Część, która ulega po schłodzeniu skropleniu, stanowi gazolinę surową (tablice III i IV Nr. 9) idącą w zależności od zapotrzebowania do stabilizacji. Z gazów nieskroplonych otrzymuje się gazol, produkt o własnościach podanych w tablicach III i IV Nr. 10 oraz gazolinę lekką o ciężarze właściwym 0.604 (Tablice III i IV Nr. 11).

Mimo zastosowania rozmaitych systemów i schematów przeróbczych, mimo rozmaitych warunków pracy wypływających ze względów technicznych i konjunkturalnych, można zaobserwować pewne wspólne cechy gazolin, tak np. wszystkie gazoliny gazowe niestabilizowane posiadają ilości składników wrzących poniżej 0° w granicach 25 — 30%. Zależność c. wł., prężności par i dystylacji Englera od tych składników daje się łatwo odczytać.

Tablica III daje wyraz dużej różnorodności produktów od najbogatszej frakcji propanowej poprzez frakcje propanowo-butanowe do czysto butanowej, bardzo cennej, ze względu na swe wybitne własności przeciwstukowe.

Dla porównania podaliśmy zawartość lekkich węglowodorów w naszej normalnej benzynie lotniczej (tablice III i IV Nr. 16).

Mamy nadzieję, że znajomość surowca wpłynie na racjonalne tegoż zużycie, względnie na usiłowania w kierunku uszlachetnienia chemicznego tych produktów, które jak

dotychczas znajdują zastosowanie jedynie jako materjały pędne, opałowe i oświetleniowe.

Nie ulega żadnej wątpliwości, że produkcja kryje w sobie wszelkie możliwości dla produktu mniej lub więcej ustabilizowanego, a oblicze jakie jej nadaje praktyka będzie przeważnie funkcją korzystnego zbytu produktów specjalnych, dla których zainteresowanie powoli wyrabia się.

Toteż produkcja polska pomimo trudności może się wykazać już poważnemi wynikami na drodze do organizacji młodego, a już tak rozrośniętego działu w gospodarstwie naftowem.

Streszczenie.

Podano wyniki analiz przeprowadzonych na aparacie Podbielniaka całego szeregu charakterystycznych gazolin i propano-butanów produkowanych przez ważniejsze gazoliniarnie polskie.

Rozpatrując gazoliny pod kątem zastosowania ich jako materjałów pędnych, zwrócono uwagę na znaczenie stabilizacji zarówno dla należytego sprawowania się w motorze jak też i wpływu na wysokość strat magazynowych.

ZUSAMMENFASSUNG.

Die Zusammensetzung polnischer Gazoline.

Es werden die Resultate von Analysen angegeben, die an einer ganzen Reihe, meist charakteristischer Gasoline und Propan-Butan-Fraktionen polnischer Produktion durchgeführt wurden.

Die Analysen wurden in dem bekannten Podbielniak'schen Apparat bewerkstelligt.

Die Bedeutung der Stabilisation für die einwandfreie Benutzung als Kraftstoff sowie der Einfluss dieser Massnahme auf die Lagerverluste wurde klargestellt.

Laboratorium der Staatlichen Mineralölfabrik „Polmin". Drohobycz, Polen.

O otrzymywaniu kwasu benzenosulfonowego

Préparation de l'acide benzène-sulfonique

T. MAZOŃSKI i E. SUCHARDA

Zakład Chemji Organiznej Politechniki Lwowskiej

Nadeszło 5 maja 1934

Praca niniejsza zawdzięcza swoje powstanie pewnemu bardzo interesującemu spostrzeżeniu, dokonanemu przez jednego z nas. Okazało się mianowicie, że pozostawienie przez okres około jednego tygodnia otwartej probówki, zawierającej czysty lub techniczny benzen oraz stężony kwas siarkowy, powoduje wydzielenie w górnej warstwie benzenu pięknie wykształconych kryształów związku białego, który po bliższem zbadaniu zidentyfikowano z kwasem benzenosulfonowym. Ponieważ omawiane zjawisko nie występowało w przypadku, gdy probówka była szczelnie zamknięta, przeto należało przyjąć, że współdziała tu wilgoć powietrza. Przypuszczenie to znalazło potwierdzenie w tym fakcie, że nawilgocenie np. oddechem benzenu pochodzącego z probówki pierwotnie szczelnie zamkniętej, powodowało natychmiastową krystalizację kwasu benzenosulfonowego.

Dla ostatecznego wyjaśnienia tego zjawiska należało przyjąć, że bezwodny kwas benzenosulfonowy jest związkiem dość łatwo rozpuszczalnym w benzenie i że dane z literatury stwierdzające trudną rozpuszczalność w tym rozczynniku, należy odnieść do kwasu uwodnionego.

Ten ostatni wniosek znalazł pełne potwierdzenie w doświadczeniu wykonanem przez H. Meyera[1]) jeszcze w 1923 r., a pominiętem w odnośnym referacie[2]) w Chemisches Zentralblatt. Wymieniony autor wyzyskał rozpuszczalność kwasu benzenosulfonowego w benzenie dla otrzymania tego kwasu, drogą kołowego przepuszczania benzenu przez kwas siarkowy. Wyniki tego interesującego doświadczenia mają jednak raczej znaczenie teoretyczne, ponieważ prymitywna konstrukcja aparatu używanego przez H. Meyera, pozwoliła tylko na otrzymanie dwudziestukilku gramów kwasu benzenosulfonowego w ciągu tygodniowego przepuszczania benzenu przez 50 cm^3 stężonego kwasu siarkowego. Pomijając fakt, że określona przez autora procentowość kwasu siarkowego, pozostałego po przeprowadzonem sulfonowaniu, nie odpowiada ilości otrzymanego kwasu benzenosulfonowego, stwierdzić należy, że autor nie zajmował się bliżej samym produktem reakcji i nie podał nawet przybliżonej jego analizy.

Ponieważ zbadaniem omawianego procesu nie zajmowano się już później, a zagadnienie to uważaliśmy za interesujące i ważne, przeto przystąpiliśmy do bliższego zapoznania się z niem. W szczególności postanowiliśmy zastosować do tego procesu skonstruowany przez nas już dawniej aparat, użyty w jednej z prac naszych, dotyczącej tworzenia

[1]) H. Meyer. Ann. **433**. 330. (1923);

[2]) Chem. Zentr. I. 319, (1924).

estrów z olefin, zawartych w benzynie krakowej[3]).

Postępowanie, podane przez H. Meyera zmodyfikowaliśmy w tym kierunku, że sam proces sulfonowania w głównej części jego biegu, prowadziliśmy oddzielnie, drogą wytrząsania benzenu z kwasem siarkowym w zamkniętej flaszce, a następnie dopiero ciecz posulfonacyjną przenosiliśmy do naszego aparatu, w którym poddawaliśmy ją kołowej ekstrakcji zapomocą benzenu. Ponieważ w omawianym aparacie wprowadziliśmy pewną modyfikację, umożliwiającą wykluczenie użycia kranu szklanego w konstrukcji, przeto w części doświadczalnej podajemy schematyczny rysunek takiego ekstraktora.

Wyniki otrzymane przy ekstrakcji kołowej okazały się bardzo korzystne z wielu względów. Proces przebiegał szybko, zaś sam kwas benzenosulfonowy, otrzymany tą drogą, był produktem prawie bezwodnym, zanieczyszczonym tylko nieznacznemi ilościami kwasu siarkowego, oraz śladami dwufenilosulfonu. Temperatura krzepnięcia surowego produktu wynosiła około 60°, zatem była bardzo zbliżoną do temperatury topliwości kwasu benzeno-sulfonowego, otrzymanego przez dystylację tego związku w próżni katodowej. W ten sposób metoda ta daje pierwszy raz możność łatwego otrzymania kwasu bezwodnego, przyczem równocześnie należy zaznaczyć, że wbrew danym z literatury, kwas benzenosulfonowy nie da się odwodnić przez ogrzewanie go na łaźni wodnej. W opisanej metodzie odpada kosztowne i kłopotliwe izolowanie kwasu przez wytworzenie i następny rozkład jego soli barowej, względnie wapniowej. Wystarczy tu po przeprowadzeniu ekstrakcji, proste odpędzenie benzenu zrazu na łaźni wodnej, a następnie pod zmniejszonem ciśnieniem.

Dalsza zaleta metody polega na tem, że dzięki rozpylaniu się benzenu w czasie ekstrakcji w kwasie siarkowym przy przejściu przez płytkę porowatą, zachodzi dalsze sulfonowanie tego węglowodoru. W ten sposób wyzyskanie kwasu siarkowego dla tego procesu staje się bardziej zupełne. Dzięki temu mogliśmy do sulfonowania użyć zwykłego stężonego kwasu, uzyskując wydajność w przeliczeniu na użyty kwas siarkowy znacznie wyższą, niżli przy metodzie starej, polegającej na stosowaniu np. 8%-ego oleum. Ze 100 *g* stężonego kwasu siarkowego otrzymaliśmy 71,3 *g* zaś w technice [4]) ze 100 *g* 8%-ego oleum otrzymuje się przy teoretycznej wydajności 50,6 *g* kwasu benzenosulfonowego w przeliczeniu na 100%-owy, bezwodny produkt.

Kwas siarkowy pozostający po ekstrakcji kwasu benzenosulfonowego jest kwasem około 82%-owym i nadaje się po wzmocnieniu go zapomocą oleum, do dalszego sulfonowania. Wzgląd ten mógłby mieć duże znaczenie przy technicznej produkcji kwasu benzenosulfonowego omawianą metodą.

Opisaną metodę izolacji kwasu benzenosulfonowego zastosowaliśmy także do kwasu toluenosulfonowego. W tym celu płyn otrzymany przez sulfonowanie toluenu stężonym kwasem siarkowym, poddawaliśmy kołowej ekstrakcji zapomocą benzenu. Wyniki otrzymane tutaj były także bardzo zadowalające; mieszanina izomeronów kwasu toluenosulfonowego, otrzymana po odpędzeniu benzenu, krystalizuje i przedstawia produkt prawie bezwodny, zanieczyszczony małemi ilościami kwasu siarkowego.

Zaznaczyć należy, że poza wspomnianą pracą H. Meyera w literaturze nie spotykamy się z opisem żadnej metody, opierającej izolację kwasu benzeno- lub toluenosulfonowego na drodze ekstrakcji. Jedynie w podręczniku[5]) S. P. Schotza znajdujemy krótką wzmiankę o patencie Dennisa, zastrzegającym izolację kwasu 2-naftalenosulfonowego z mieszaniny posulfonacyjnej zapomocą ekstrakcji toluenem. Dennis przy opracowywaniu tej metody oparł się niezawodnie na dawno już znanym fakcie, że bezwodny kwas 2-naftalenosulfonowy jest bardzo łatwo rozpuszczalny w płynnych węglowodorach aromatycznych. Brak opisu wspomnianego patentu nie pozwala nam na wyjaśnienie, dlaczego Dennis użył do ekstrakcji toluenu a nie benzenu, który bezwątpienia nadawałby się tu równie dobrze.

Stwierdzić w końcu należy, że produkt otrzymany opisaną metodą jest czystszy od kwasu benzenosulfonowego otrzymanego metodą[6]) A. Guyota, polegającą na kołowem przeprowadzaniu par benzenu przez ogrzany do 160—200° kwas siarkowy. Z uwagi na możliwość wzmacniania kwasu siarkowego, pozostałego po ekstrakcji i następnego użycia go do dalszego sulfonowania, wykorzystanie tego kwasu w opisanej metodzie może być równie zupełne jak w metodzie Guyota.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Otrzymanie i analiza kwasu benzenosulfonowego.

100 cm^3 kwasu siarkowego 98%-ego i 300 cm^3 benzenu wstrząsano mechanicznie we flaszce zaopatrzonej szlifowanym korkiem szklanym i owiniętej watą celem izolacji cieplnej przez 7 godzin lub też mieszaninę powyż-

---

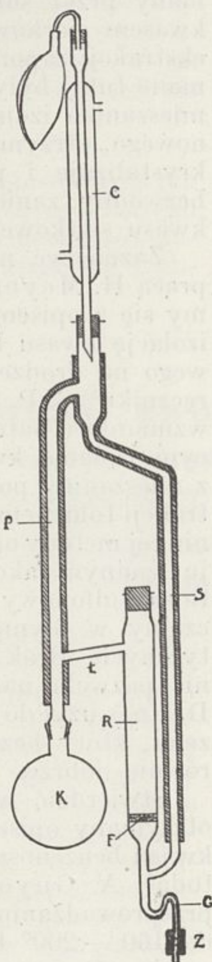
[3]) Przemysł Chem. **17**. 44. (1933).

[4]) Fr. Ullmann. Enzyklopedie d. techn. Chem. 1915, t. 2 str. 381

[5]) S. P. Schotz. Synthetic organic compounds, 1925, str. 202;

[6]) A. A. Guyot Frdl. 13, 216; Pat. niem. 341074 (1921). i Chem. Zentr. I. 565. (1920)

szą mieszano w kolbie szklanej z pomocą mechanicznego mieszadła przez trzy godziny w temperaturze 40° z wykluczeniem dostępu wilgoci powietrza. Następnie ciecz posulfonacyjną wraz z nieprzereagowanym benzenem ogrzaną do 60° wlano do zbiornika R (rycina 1) zaopatrzonego u dołu porowatym filtrem szklanym F i zakończonego syfonowo zgiętą, grubościenną kapilarą G, zamkniętą grubościenną zatyczką kauczukową Z. W tych warunkach ciecz posulfonacyjna zbiera się w zbiorniku R, zaś nadmiar benzenu przepływa przez rurkę łącznikową Ł do kolbki K. Po wypełnieniu w 2/3 objętości zbiornika R cieczą posulfonacyjną, zamykamy zbiornik ten szczelnym korkiem, wlewając resztę cieczy posulfonacyjnej dopiero po obniżeniu się jej menisku w zbiorniku R w miarę zachodzącej ekstrakcji. Następnie po osłonięciu kolbki K tekturą azbestową i wrzuceniu do niej kilku ziarn pumeksu, gotowano zawarty w niej benzen, którego pary przechodząc przez izolowaną sznurem azbestowym rurę P kondensowały się w chłodnicy C. Skroplony benzen spływał izolowaną rurką S do filtra F na którym rozpylał się i w tej postaci ekstrahował kwas benzenosulfonowy z cieczy posulfonacyjnej w naczyniu R, poczem spływał z powrotem do kolbki K. Zaznaczyć należy, że zrazu przy ekstrakcji menisk cieczy posulfonacyjnej w zbiorniku R podnosi się z powodu zachodzącego jeszcze w tych warunkach dalszego procesu sulfonowania, a dopiero po pewnym czasie zaczyna szybko opadać.



Rycina 1.

Po 9 godzinach prowadzonej ekstrakcji, przelano zawartość kolbki K do kolbki dystylacyjnej i po odpędzeniu benzenu na łaźni wodnej, resztę tego rozczynnika oddystylowano pod zmniejszonym ciśnieniem, umieszczając poza odbieralnikiem wieżę z węglem aktywnym dla chwytania par benzenu. Nadto przy dystylacji pod zmniejszonem ciśnieniem, wystający koniec kapilary, doprowadzającej powietrze do kolby, połączono z rurką wypełnioną chlorkiem wapniowym. Otrzymany produkt był barwy szarej, wykazywał temperaturę krzepnięcia 59° i ważył 74 *g*.

Dalsza ekstrakcja prowadzona przez 14 godzin dała dalszych 56 *g* produktu o temperaturze krzepnięcia 62°. Trzecia ekstrakcja dała po 11 godzinach już tylko 5 *g* kwasu benzenosulfonowego.

Sumarycznie otrzymano zatem ze 184 *g* kwasu siarkowego 98%-ego 135 *g* kwasu benzenosulfonowego.

Obie główne partje kwasu poddano analizie, oznaczając w nich ogólną kwasowość, kwas siarkowy, dwufenilosulfon oraz wodę z różnicy.

4,8753 *g* kwasu benzenosulfonowego z partji pierwszej rozpuszczono w kolbie miarowej na 200 cm^3; otrzymany roztwór był klarowny, zatem dwufenilosulfonu nie zawierał.

10 cm^3 tego roztworu zużyło przy miareczkowaniu 16,1 cm^3 1/10 *n* ługu;

20 cm^3 tego roztworu dało 0,0307 *g* $BaSO_4$, co odpowiada 0,01288 *g* H_2SO_4;

4,9824 *g* kwasu benzenosulfonowego z partji drugiej rozpuszczono w 150 cm^3 wody i przesączono przez zważony filter szklany do kolby miarowej, uzupełniając wodę do 200 cm^3. Filter szklany wykazał przyrost wagi równy 0,0056 *g*, co po przeliczeniu odpowiada 0,11% dwufenilosulfonu;

10 cm^3 roztworu zużyło przy miareczkowaniu 15,95 cm^3 1/10 *n* ługu;

40 cm^3 roztworu dało 0,0190 *g* $BaSO_4$, co odpowiada 0,00797 *g* H_2SO_4;

Na podstawie powyższych wyników obliczono dla

	I partji	II partji
Bezwodn. kwasu benzenosulfon.	95,83%	98,50%
Kwasu siarkowego	2,64%	0,79%
Wody	1,53%	0,60%
Dwufenilosulfonu	—	0,11%

Kwas siarkowy pozostały po ekstrakcji ważył około 110 *g*. Poddano go analizie drogą miareczkowania, oraz wagowego oznaczenia jonu SO_4;

3,2579 *g* kwasu rozpuszczono w kolbie miarowej na 250 cm^3, uzyskując bezbarwny roztwór;

5 cm^3 tego roztworu zużyło przy miareczkowaniu 10,83 cm^3 1/10 *n* ługu, co odpowiada 0,0530 *g* kwasu siarkowego;

5 cm^3 tego roztworu dało 0,1265 *g* $BaSO_4$, co odpowiada również 0,0530 *g* kwasu siarkowego.

Z cyfr tych okazuje się, że pozostały po ekstrakcji kwas siarkowy jest 81,47%-owy i że nie zawiera on zupełnie kwasu benzenosulfonowego.

Otrzymanie kwasów toluenosulfonowych.

Mieszaninę posulfonacyjną, otrzymaną z 200 cm^3 toluenu i 100 cm^3 kwasu siarkowego 98%-ego wlano, po oddzieleniu od nadmiaru nieprzereagowanego toluenu, do aparatu eks-

trakcyjnego i poddano ekstrakcji z pomocą benzenu. Zaznaczyć należy, że koncentracja kwasu siarkowego w mieszaninie sulfonującej była za niska, aby benzen użyty do ekstrakcji mógł uledz sulfonowaniu. Stwierdzić można to zgóry na podstawie ilości przereagowanego toluenu.

Przy prowadzeniu kilkunastogodzinnej ekstrakcji, odebrano trzy partje kwasów toluenosulfonowych ważące 63, 76 i 19 *g*. Analizie chemicznej na ogólną kwasowość oraz na kwas siarkowy poddano partję pierwszą oddzielnie, zaś partję drugą i trzecią łącznie.

5,2308 *g* partji pierwszej rozpuszczono w kolbie miarowej na 200 cm^3; otrzymany roztwór był lekko mętny od bardzo małych, nieoznaczalnych ilości dwutoluilosulfonu;

10 cm^3 tego roztworu zużyło przy miareczkowaniu 15,27 cm^3 1/10 *n* ługu;

10 cm^3 tego roztworu dało 0,0103 *g* $BaSO_4$, co odpowiada 0,00432 *g* H_2SO_4;

4,8968 *g* mieszaniny partji drugiej i trzeciej rozpuszczono w kolbie miarowej na 200 cm^3; otrzymany roztwór zawierał także znikome, nieoznaczalne ilości dwutoluilosulfonu;

10 cm^3 tego roztworu zużyło przy miareczkowaniu 14,14 cm^3 1/10 *n* ługu;

40 cm^3 tego roztworu dało 0,0180 *g* $BaSO_4$, co odpowiada 0,00755 *g* H_2SO_4; Na podstawie powyższych danych obliczono dla

	I partji	II i III partji
Bezwodn. kwasu toluenosulfon. .	94,63%	96,29%
Kwasu siarkowego	1,65%	0,77%
Wody	3,72%	2,94%
Dwutoluilosulfonu	ślad	ślad

Otrzymane kwasy toluenosulfonowe przedstawiają produkt barwy ciemno-brunatnej, dający jednak zupełnie bezbarwne roztwory wodne. Stwierdzono, że pierwsza partja kwasów krystalizuje tylko w małej części swej masy, podczas gdy połączone dwie ostatnie partje krzepną prawie zupełnie. Możnaby przypuszczać, że te różnice w zdolności krystalizacyjnej, znajdują swoją przyczynę w różnym stosunku ilościowym izomeronów w tych partjach.

Streszczenie.

Kwas benzenosulfonowy i kwasy toluenosulfonowe dadzą się łatwo wyosabniać z cieczy posulfonacyjnych w postaci prawie bezwodnej, drogą kołowej ekstrakcji zapomocą benzenu. Produkty otrzymane w ten sposób są praktycznie biorąc prawie wolne od dwuarylosulfonów, a zawierają tylko nieznaczne ilości kwasu siarkowego. Dzięki zastosowaniu w aparacie ekstrakcyjnym filtra szklanego, rozpylającego benzen doprowadzany do cieczy ekstrahowanej, uzyskuje się przy otrzymywaniu kwasu benzenosulfonowego tę korzyść, że proces sulfonowania postępuje dalej w czasie zachodzącej już ekstrakcji. Osiąga się przeto znacznie lepsze wyzyskanie kwasu siarkowego w porównaniu ze zwykłą metodą sulfonowania. Kwas siarkowy pozostały po przeprowadzonej ekstrakcji był 81,5%-owy i nie zawierał kwasu benzenosulfonowego. Po odpowiedniem wzmocnieniu z pomocą oleum, nadać on się może znakomicie do dalszego sulfonowania benzenu względnie toluenu.

ZUSAMMENFASUNG.

Die Benzolsulfonsäure und die Toluolsulfonsäuren lassen sich leicht aus dem Sulfonierungsgemisch in kreislaufender Extraktion mittels Benzol in fast wasserfreier Form isolieren. Die Sulfonsäuren sind praktisch genommen frei von den Diarylsulfonen und enthalten nur geringe Mengen von Schwefelsäure.

Beim Durchfluss durch das poröse Glassfilter, welches sich im unteren Teile des Extraktionsapparates befindet, wird das Benzol zerstäubt, wodurch unter gleichzeitiger besserer Ausnutzung der Schwefelsäure, seine weitere Sulfonierung erzielt wird. Die nach der Extraktion zurückbleibende Schwefelsäure eignet sich nach Zusatz von Oleum wieder zum Sulfonieren des Benzols beziehungsweise des Toluols.

Mieszanka gumowa na balony challenge'owe

Un mélange de gommes pour enduire les enveloppes des ballons de challenge

Mjr. Inż. St. MAZUREK i Dr. Z. JOSSE

Laboratorjum Chemiczne Wojskowej Wytwórni Balonowej

Nadeszło 21 lipca 1934

Wyścig o puhar Gordon-Bennettea był nietylko wyścigiem sportowym, ale również wyścigiem pracy. Pracy nietylko samych zwycięzców i tych, którzy zorganizowali zawody, lecz także tej pracy żmudnej, która polegała na dobraniu mieszanki dla balonu „wyścigowego".

Balon challenge'owy muszą charakteryzować dwie cechy: lekkość i mała przepuszczalność wodoru.

Lekkość uzyskać można przez odpowiedni dobór ciężarów materji podstawowej bawełnianej lub jedwabnej i ciężaru gumy. Ciężar materji podstawowej balonowej jest określony już ściśle dla balonów codziennego użytku i nie można zmniejszyć go poniżej

normy 60 *g* na metr kwadratowy. Pozostawało więc tylko określenie ciężaru gumy. Dlatego ustalono najwyższy dopuszczalny ciężar 70 *g* t. j. taką ilość gumy, która dałaby zadowalające rezultaty co do przepuszczalności wodoru, tej drugiej cechy balonu, tak ważnej przy lotach długodystansowych, a warunkowałaby najmniejszy wzrost ciężaru.

Należało więc wybrać taką mieszankę gumową, która przy określonym ciężarze (70 g/m^2) dałaby jaknajgrubszą warstwę gumy, a co zatem idzie, najmniejszą dyfuzję, przy równoczesnem minimalnem starzeniu się.

Pozostawały do dyspozycji mieszanki: 1) kauczukowe, 2) lateksowe, 3) rewerteksowe, 4) jateksowe.

Z tych mieszanek — mieszanka rewerteksowa przy tym samym ciężarze dała największą grubość i okazała dobre starzenie, wobec tego jako podstawę do mieszanki gumowej wybrano rewerteks.

Mieszanki lateksowe okazały szybsze starzenie, zaś jateksowe ze względu na małą gęstość z powodu szybkiej sedymentacji nie nadawały się do równomiernego powlekania tkanin.

Balon „Kościuszko", który zdobył w roku 1933 I nagrodę o puhar Gordon Bennetta, był właśnie wykonany z mieszanki rewerteksosowej koloru białego w połowie i koloru czerwonego.

Załączona tablica I wskazuje średnie dyfuzji i wytrzymałości balonu „Kościuszko" w roku 1933 przed Challenge'em i w 1934 r.

TABLICA I.

Tkanina 60 g balonu „Kościuszko"				
Data	Dyfuzja wodoru w $l/24\ h/m^2$		Wytrzymałość	
	na wadze Renarda	na aparacie Schoppera	osnowy w *kg*	wątka w *kg*
1933 sierpień	8,5 4,5 5,5		41,5 41,0 42,5	28 26 27
1934 maj	17,0 14,0	17,0 14,0	34 34,5 34,0	27,0 28,0

TABLICA II.

Tkanina czerwona „Kościuszki"	
Dyfuzja wodoru w $l/24\ h/m^2$	
Na aparacie Schopper'a	
W stanie świeżym	24,9
Po 24 *godz* w bombie Emersona	24,0
Po 48 *godz* w bombie Emersona	29,1
Po 72 *godz* w bombie Emersona	25,6
Po 96 *godz* w bombie Emersona	Zupełnie zestarzała i nie daje się oznaczyć na aparacie Schoppera

Barwa tkaniny i gumy wpływa na starzenie, jak wskazuje załączona tablica II i III. Płaty czerwone balonu „Kościuszko" wykazują mniejsze starzenie, niż płaty białe.

Porównanie mieszanki „rewerteksowej" i „jateksowej" podaje tablica IV i V. Mieszanka jateksowa szybciej się starzeje w stosunku do rewerteksowej.

TABLICA III.

Tkanina biała „Kościuszki"	
Dyfuzja wodoru w $l/24\ h/m^2$	
Na aparacie Schopper'a	
W stanie świeżym	26,5
Po 24 *godz* w bombie Emersona	29,7
Po 48 *godz* w bombie Emersona	26,5
Po 72 *godz* w bombie Emersona	Zupełnie zestarzała i nie daje się oznaczyć na aparacie Schoppera

TABLICA IV.

Tkanina „jateksowa"	
Dyfuzja w $l/24\ h/m^2$ na aparacie Schoppera	
W stanie świeżym	16,0
Po 96 *godz.* w bombie Emersona	11,7
Po 14 dniach działania atmosf. i po 24 *godz* w bombie Emersona	Zupełnie zestarzała i nie da się oznaczyć na aparacie Schoppera

TABLICA V.

Tkanina „rewerteksowa"	
Dyfuzja w $l/24\ h/m^2$ na aparacie Schoppera	
W stanie świeżym	14,4
Po 96 *godz* w bombie Emersona	16,0
Po 14 dniach działania atmosf. i po 24 *godz* w bombie Emersona	13,4

TABLICA VI.

Mieszanka rewerteksowa na tkaninie białej	
Dyfuzja wodoru w $l/24\ h/m^2$	
W stanie świeżym	12,8
Po 14 dniach działania atmosf. i po 96 *godz* w bombie Emersona	52,8

TABLICA VII.

Mieszanka rewerteksowa na tkaninie żółtej	
Dyfuzja wodoru w $l/24\ h/m^2$	
W stanie świeżym	14,4
Po 14 dniach działania atmosf. i po 96 *godz.* w bombie Emersona	13,4

Tablica V i VI podaje zestawienie wyników mieszanek kombinowanych rewertekso-

wych barwnych i białych. Najlepszą dyfuzję wskazuje mieszanka rewerteksowa na tkaninie żółtej w porównaniu do mieszanki rewerteksowej na tkaninie białej.

Tablica VIII i IX podaje zestawienie mieszanek kombinowanych rewerteksowo-kauczukowych, które wykazują również lepszą dyfuzję, a zarazem starzenie dla barwnych mieszanek oraz w zestawieniu dla rewerteksowych mają większą dyfuzję.

TABLICA VIII.

Mieszanka rewerteksowo-kauczukowa, biała	
Dyfuzja wodoru w *l*/24 *h*/m^2	
W stanie świeżym	29,4
Po 14 dniach działania atmosf. i po 96 *godz* w bombie Emersona	26,8

TABLICA IX.

Mieszanka rewerteksowo-kauczukowa, żółta	
Dyfuzja wodoru w *l*/24 *h*/m^2	
W stanie świeżym	17,2
Po 14 dniach działania atmosf. i po 96 *godz* w bombie Emersona	19,8

TABLICA X.

Tkanina dwustronnie gumowana	
Dyfuzja wodoru w *l*/24 *h*/m^2	
W stanie świeżym	11,5
Po 96 *godz* w bombie Emersona	15,3
Po 14 dniach działania atmosferycznego	15,0
Po 13 dniach działania atmosf. i po 96 *godz* w bombie Emersona	14,4

Na podstawie tych wyników wybrano mieszankę rewerteksową, na tkaninie barwnej na balony challenge'owe. Następnie chodziło jednak o nadanie warstwy gumy ochronnej na powierzchni balonu, którąby w ilości minimalnej 5—10 *gm* nie obciążyła

TABLICA XI.

Tkanina jednostronnie gumowana	
Dyfuzja wodoru w *l*/24 *h*/m^2	
W stanie świeżym	16,0
Po 96 *godz* w bombie Emersona	11,7
Po 14 dniach działania atmosferycznego	Próbki są zupełnie zestarzałe i nie dają się oznaczyć na aparacie Schoppera
Po 14 dniach działania atmosf. i po 96 *godz* w bombie	

balonu, a wpłynęła dodatnio i na starzenie wewnętrznej warstwy gumy i na dyfuzję.

Następne tablice X i XI wykazują różnicę między tą samą tkaniną i tą samą mieszanką jednak jedną powlekaną warstwą ochronną od strony zewnętrznej i drugą bez warstwy ochronnej.

Reasumując powyższe wyniki dochodzimy do wniosku, że aby balony „wyścigowe" spełniły swe zadanie, należy do nich dla uzyskania lekkości używać mieszanki rewerteksowej, zaś dla zmniejszenia dyfuzji wodoru powlekać tkaniny zewnątrz i z wewnątrz.

Badanie mieszanek zajmowało bardzo dużo czasu i pracy i oby wysiłek tych cichych pracowników przyczynił się również i w tym roku do zdobycia nagrody o puhar Gordon-Bennetta.

RÉSUMÉ.

Mélange à base de caoutchouc pour imprégner les enveloppes des aérostats de challenge.

Le Laboratoire de Technologie de l'Établissement Militaire de Construction de Ballons a fait beaucoup d'essais avec différent mélanges contenant du révertex, du latex, du jatex et du caoutchouc, en vue d'obtenir le meuilleur mélange pour enduire les ballons des challenges.

L'examen des mélanges a montré que pour obtenir le poids le plus petit, il faut employer un mélange avec du révertex. Pour diminuer la diffusion de l'hydrogène il faut enduire le tissu des deux côtés.

Pour préserver le ballon contre l'action des rayons lumineux, ultra-violetts et de la chaleur, il faut employer un tissu coloré en jaune ou en rouge.

Badanie warunków syntezy ciekłych węglowodorów z gazu wodnego*)

Études de conditions de la synthèse des hydrocarbures liquides á partir du gaz á l'eau

Inż. KAZIMIERZ MUSZKAT

Zakład Technologji Chemicznej Nieorganicznej Politechniki Warszawskiej

Nadeszło 1 czerwca 1934

W dążności do możliwie pełnego wyzyskania pierwiastka *C*, zawartego w paliwie „ciężkiem", opracowano sposoby otrzymywania lekkiego paliwa ciekłego z paliwa gazowego, zawierającego *CO*. Zamiast bezpośredniej zamiany paliwa ciężkiego na lekkie, możemy stosować metody pośrednie: po całkowitem zgazowaniu paliwa ciężkiego, przerabiamy otrzymane gazy na oleje.

Pierwsze wzmianki o możliwości otrzyma-

*) Referat wygłoszony na III Zjeździe Chemików Polskich we Lwowie w czerwcu 1933 r.

nia ciekłych substancyj organicznych przez uwodornienie tlenku węgla, znajdujemy w literaturze patentowej i to z tych czasów, kiedy w literaturze naukowej żadnych publikacyj na ten temat nie było.

Według patentów B. A. S. F[1]) z roku 1913, przy redukcji CO wodorem pod ciśnieniem i wobec pewnych kontaktów, powstaje bardzo złożona mieszanina alkoholi, ketonów, aldehydów, kwasów, węglowodorów ciekłych, nasyconych i nienasyconych.

Badania Fischera i Tropscha[2]) wykonane w roku 1923 według patentów B. A.S.F. wykazały, że w warunkach wymienionych w patentach (temperatura 400° — 450°, ciśnienie 150 *atm*, kontakt: wiórki żelazne pokryte K_2CO_3), jako główny produkt powstają alkohole — od metylowego do C_9 — natomiast węglowodory stanowią zaledwie 1,3% otrzymanego ciekłego produktu.

Dalsze badania Fischera i innych doprowadziły do ustalenia warunków, w których reakcja uwodornienia CO przebiega pod zwykłem ciśnieniem ze znaczną wydajnością węglowodorów ciekłych. Warunkiem powodzenia było otrzymanie możliwie aktywnego kontaktu. Badania przeprowadzone przez Fischera oraz Shinjiro Kodama[3]) i innych nad całem mnóstwem różnych kontaktów i aktywatorów, doprowadziły do wyróżnienia niklu i kobaltu jako wybitnie aktywnych kontaktów dla omawianej syntezy. Z aktywatorów najlepszym okazał się ThO_2. Kontakty niklowe i kobaltowe otrzymywano przez redukcję tlenków wodorem. Za najlepszy podkład uznano ziemię okrzemkową. Stwierdzono przytem fakt niezmiernie ciekawy: aktywność kontaktu zależy w znacznym stopniu od sposobu otrzymania tlenku[4]) (tablica I).

TABLICA I.

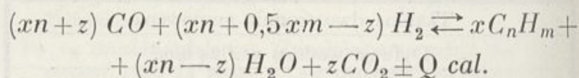
Substancja wyjściowa	Sposób otrzymania kontaktu *Ni*	Własności kontaktu
$Ni(NO_3)_2$	Prażenie i redukcja wodorem	bardzo słaby
„	Strącenie węglanem sodowym i prażenie w strumieniu wodoru	aktywny
„	Strącenie węglanem potasowym i prażenie w strumieniu wodoru	bardzo aktywny

Wysoka aktywność kontaktów niklowych i kobaltowych nie szła jednak w parze z ich trwałością. Była to wielka trudność, która narazie przekreślała nadzieję technicznej realizacji syntezy. O przyczynach szybkiego zaniku aktywności kontaktów Ni i Co nie wiemy nic pewnego. Fischer przypuszczał początkowo, że powierzchnia kontaktu pokrywa się węglem, powstałym przy rozpadzie CO[5]); późniejsze badania skłoniły go do tłómaczenia tego zjawiska nagromadzeniem się na powierzchni kontaktu wysokocząsteczkowych węglowodorów[6]). Według Kodama[7]) spadek aktywności jest związany z tworzeniem się trwałych węglików.

W ostatnich pracach Fischera z roku 1931 i 1932 znajdujemy wiadomości o niezwykle trwałych kontaktach Ni i Co, które mogą niezmiennie pracować tysiące godzin bez przerwy. Sukces ten zawdzięcza Fischer użyciu pewnej tajemniczej substancji, nazwanej przez niego „stabilizatorem"[8]). O tym „stabilizatorze" nie znajdujemy w publikacjach Fischera żadnych konkretnych danych.

Produkty, które otrzymujemy przy uwodornianiu CO są następujące: 1) stałe i ciekłe węglowodory, 2) węglowodory gazowe, 3) CO_2, 4) H_2O.

Ogólna postać reakcji:



$$(xn+z)\,CO+(xn+0{,}5\,xm-z)\,H_2 \rightleftarrows xC_nH_m+ \\ +(xn-z)\,H_2O+zCO_2 \pm Q\ cal.$$

Najbardziej interesujący jest oczywiście produkt ciekły. Według badań Tropscha[9]) jest to ciecz żółtawa, o przyjemnym zapachu; gęstość w 20° — 0,7135; początek wrzenia 59°; do 185° przechodzi 95%. Skład chemiczny: przeszło 50% stanowią olefiny: penten-(1), penten-(2), heksen-(1), heksen-(2), 3,3-dwumetylo-penten-(1), hepten, okten, nonen. Resztę stanowią: n-pentan, n-heksan, n-heptan, n-oktan, 3-metylooktan, n-nonan oraz niewielkie ilości benzenu i toluenu. Produkt ten, użyty do napędu silnika wybuchowego, dał wyniki bardzo dobre.

Z punktu widzenia technologicznego niepożądanemi produktami są węglowodory gazowe i CO_2. Można ich powstawanie ograniczyć do minimum, stosując kontakty bardzo aktywne, pozwalające prowadzić syntezę w niskich temperaturach (około 180°). Przytaczamy niżej tabelkę najlepszych wydajności otrzymanych przez różnych autorów (tablica II).

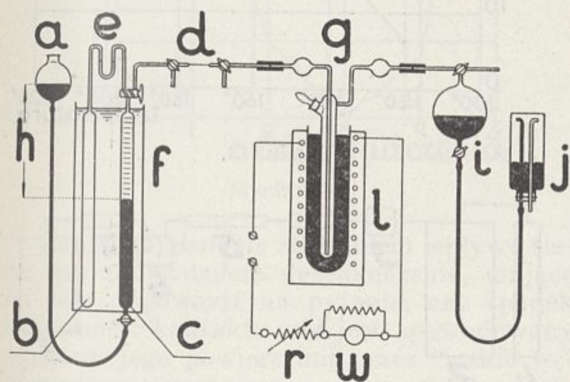
Pracę moją, ukończoną w roku 1932, którą ogłaszam z opóźnieniem, spowodowanem służbą wojskową, rozpocząłem od wstępnego

[1]) Pat. niem. wyd. w r. 1913, nr. nr. 293787, 295202, 295203.
[2]) Brennstoff-Chem. **4**, 276 (1923).
[3]) Scient. Papers Inst. phys. chem. **12**, 193, 205 (1930).
[4]) Brennstoff-Chem **12**, 225 (1931).
[5]) Brennstoff-Chem **7**, 97 (1926).
[6]) Brennstoff-Chem. **7**, 103 (1926).
[7]) Scient. Papers Inst. phys. chem. **12**, 211 (1930).
[8]) Brennstoff-Chem. **10**, 446 (1929).
[9]) Brennstoff-Chem. **10**, 337 (1929).

TABLICA II.

Autor	Kontakt	Temp.	Wydajność cm^3 oleju/m^3 gazu wodnego
Kobayashi-Yamamoto[10])	*Co-Cu-Mn*	273⁰	5
Erdely-Nash[11]) . .	*Co-Cu-Zn*	285⁰	8
Erdely-Nash[11]) . .	*Co-Cu*	285⁰	12
Smith[12])	*Co-Cu-Mn*	250⁰	18
Kodama[13]). . . .	*Co-Cu-Th*	220⁰	10
Kodama[13]). . . .	*Co-Cu-Th*	248⁰	9
Fischer[14])	*Ni-Th*	178⁰	120
Fischer[15])	*Co-Th*	190⁰	153
Autor pracy . . .	*Ni-Th*	193⁰	50

badania aktywności kontaktów niklowych. Zbudowałem w tym celu aparaturę, która pozwalała oceniać względną aktywność kontaktów na podstawie pomiaru kontrakcji reagujących gazów (rycina 1). Reakcja syntezy



Rycina 1

węglowodorów z gazu wodnego jest związana z kontrakcją objętości, tem większą, im lepsza jest wydajność produktów ciekłych. Już więc sama kontrakcja może nam dać pojęcie o przebiegu reakcji.

W literaturze dotyczącej syntezy węglowodorów z gazu wodnego znajdujemy dwa sposoby określania aktywności kontaktów. Jeden z nich polega na tem, że przez pewną ilość badanego kontaktu, ogrzanego do odpowiedniej temperatury, przepuszcza się określoną objętość (nieraz bardzo znaczną) gazu wodnego, mierzy się ilość otrzymanych produktów ciekłych i gazowych, oraz wykonywa analizę tych produktów. Sposób ten ma niewątpliwe zalety jako najbardziej bezpośredni. Wadę jego stanowi konieczność stosowania względnie dużych ilości kontaktu, przepuszczania znacznych ilości gazu wodnego, skomplikowana aparatura i długotrwałość doświadczeń.

Znacznie dogodniejszy jest drugi sposób badania kontaktów, zastosowany przez Shinjiro Kodama[16]). Sposób ten polega na badaniu efektu cieplnego reakcji w zależności od temperatury. Jest to metoda raczej jakościowa — jedynym jej wynikiem ilościowym jest określenie dla danego kontaktu najniższej temperatury, w której efekt cieplny reakcji staje się uchwytny. Metoda ta nie daje nam bezpośredniej odpowiedzi na pytanie: jakiej wydajności ciekłych produktów należy się spodziewać po danym kontakcie. Dlatego pomimo jej zalet (ilość badanego kontaktu niewielka, prostota aparatury, czas doświadczeń krótki), jej wartość praktyczna wydaje mi się wątpliwa.

Zasada mojej metody badania jest następująca: (por. rycinę 1). Pewną objętość gazu wodnego, odmierzoną nad rtęcią w biurecie *c*, przepuszczamy przez kontakt umieszczony w naczyniu *g*, ogrzanem w łaźni *l*, do pipety z rtęcią *i*, poczem gaz kierujemy zpowrotem do *c*. Biureta *c* jest połączona przez manometr wodny *e* z rurą kompensacyjną *b*, dzięki czemu można odmierzać gaz w biurecie *c* niezależnie od temperatury termostatu *f*. Mając objętość początkową i końcową, obliczamy kontrakcję. Dla uniknięcia zbytnich nad- i podciśnień służy naczynie *j*, pomysłu inż. dr. S. Bretsznajdra[17]). W pozycji wskazanej na rysunku, naczynie to daje swobodny wypływ rtęci. Po odwróceniu dnem na dół, działa ono jak flaszka Mariotte'a. Naczynie to ustawiałem w obydwu pozycjach w ten sposób, by ssanie lub tłoczenie gazu było głównie uwarunkowane słupem *h*. Gruszka *a* miała raz na zawsze ustalone dwa położenia: górne dla tłoczenia i dolne dla ssania gazu. Naczynie kontaktowe *g* miało pojemność całkowitą 19 cm^3. Wypełnienie naczynia składało się z trzech warstw: dolnej warstwy odżelazionego ziarnistego pumeksu, środkowej — badanego kontaktu, i górnej — znowu pumeksu. Wysokość dolnej warstwy 1 — 2 *cm*, środkowej 5 — 6 *cm* i górnej 3 —4 *cm*. Ilość badanego kontaktu — zawsze 1 *g*. Naczynie kontaktowe *g* ogrzewane było w łaźni elektrycznej *l*, wypełnionej bądź olejem cylindrowym, bądź stopem eutektycznym cyny i ołowiu (przy pracy powyżej 200⁰). Do regulacji temperatury służył opornik *r*. Żarówka z bocznikiem *w* stanowi wskaźnik, pozwalający wrazie przerwy w obwodzie uniknąć wporę skrzepnięcia stopu i zniszczenia naczynia. Równomierny rozkład temperatury (± 1⁰) w cieczy wypełniającej łaźnię osiągnąłem przez mie-

---

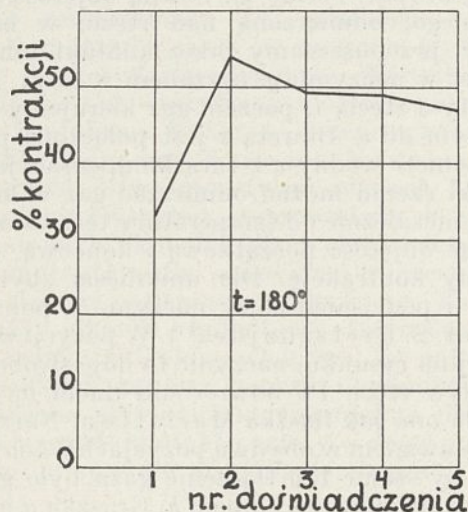
10) J. Soc. Chem. Ind. Japan, (Suppl.) **32**, 23/24 B (1929).
11) J. Soc. Chem. Ind. **47** (T) 219 (1928).
12) Ind. Engin. Chem. **20**, 1341 (1928).
13) Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research Tokyo **12**, 211 (1930).
14) Brennstoff-Chem. **12**, 225 (1931).
15) Brennstoff-Chem. **13**, 61 (1932).

16) J. Soc. Chem. Ind. Japan, **33**, 4/5B (1930).
17) Roczniki Chem. **12**, 551 (1932).

szanie cieczy sprężonym CO_2 (urządzenie pominięte na rysunku). Redukcję „surowca kontaktowego" przeprowadzałem w naczyniu *g* przed każdem oznaczeniem aktywności, przepuszczając wodór przez kran trójdrożny, umieszczony między *d* i *g*; temperatura łaźni — 450°; czas redukcji — 3 godziny. Przy obliczaniu kontrakcji uwzględniona była objętość przestrzeni szkodliwej (około 27 cm^3), zajęta przez wodór. Objętość gazu wodnego, wprowadzonego do biurety *c* — zawsze około 40 cm^3.

Badane kontakty przyrządzałem według sposobu podanego przez Fischera[18]), utrzymując stale 18% ThO_2 w stosunku do *Ni*, stosowałem jednak różne podkłady i różne sposoby formowania masy kontaktowej.

Wstępne badania aktywności kontaktów pozwoliły mi wybrać najlepszy kontakt i określić optymalną temperaturę jego działania. Na rycinie 2 wskazane są wyniki badania kon-



Rycina 2.

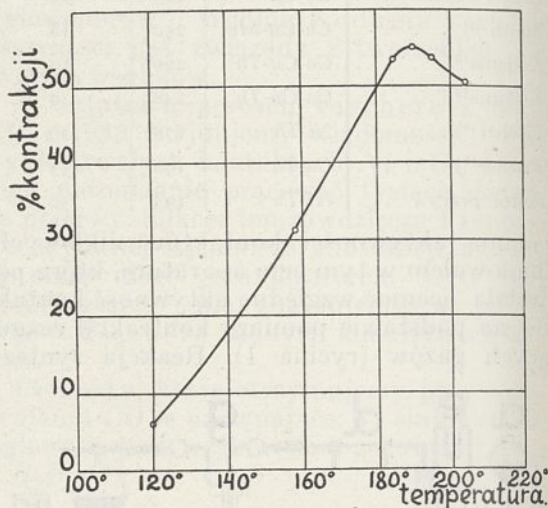
taktu przyrządzonego ściśle według Fischera, na podkładzie z odżelazionej ziemi okrzemkowej. Na wykresie widać krótki okres „dojrzewania", poczem stopniowy zanik aktywności.

Wykres zależności aktywności kontaktu od temperatury (rycina 3) pozwala w przybliżeniu określić temperaturę optymalną działania kontaktu.

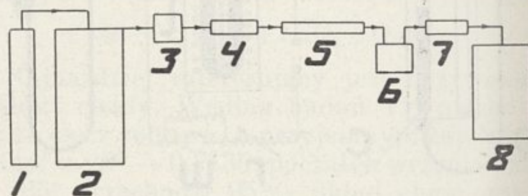
Po dokonaniu wyboru najlepszego z badanych kontaktów, przystąpiłem do prób na większą skalę.

Aparatura, która służyła mi do tych prób, była zbyt skomplikowana, by podawać jej szczegółowy opis. Ograniczę się jedynie do schematu na rycinie 4. Oznaczenia: *1* generator gazu wodnego, *2* zbiornik, *3* miernik gazu, *4* przyrządy oczyszczające, *5* piec kontaktowy, *6* odbieralnik oleju, *7* przyrządy pochłaniające, *8* miernik i zbiornik gazów poreakcyjnych.

Do prób używałem kontaktu niklowego z dodatkiem ThO_2 jako aktywatora; jako podkład stosowałem ziemię okrzemkową z dodatkiem kaolinu, który jako lepiszcze pozwalał formować z masy kontaktowej pastylki, dzięki czemu można było prowadzić gaz przez kontakt, a nie nad kontaktem.



Rycina 3.



Rycina 4.

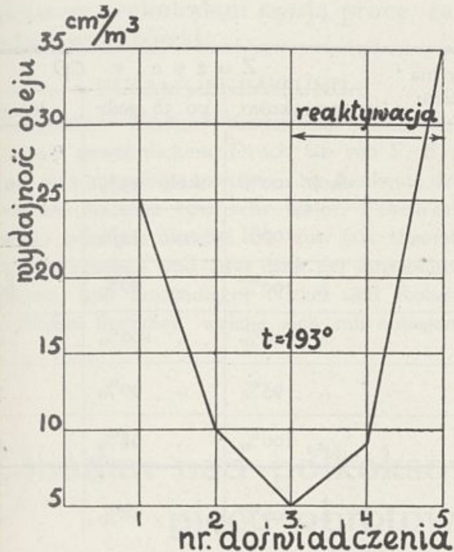
Wydajności oleju otrzymywałem początkowo dobre, znacznie jednak niższe, niż Fischer. We wszystkich doświadczeniach obserwowałem szybki zanik aktywności kontaktu. Zanik ten objawiał się zarówno spadkiem wydajności ciekłych produktów, jak również zmniejszaniem się stopniowem kontrakcji. Próby reaktywacji osłabionych kontaktów przez działanie naprzemian powietrzem i wodorem w temperaturze 450° dały wynik bardzo dobry. Zabieg taki wzmagał aktywność kontaktu nawet w porównaniu z jego aktywnością pierwotną (widać to na wykresie, na rycinie 5).

Wspominałem już o poglądach różnych autorów na istotę zjawiska zaniku aktywności kontaktów, stosowanych do syntezy węglowodorów z gazu wodnego.

Żaden z tych autorów nie zajmował się kwestją wpływu tlenu na własności kontaktów. Gaz wodny używany do syntezy węglowodorów może zawierać ślady tlenu nawet przy bardzo starannem odtlenieniu. Te ślady

[18]) Brennstoff-Chem. 12, 225 (1931).

tlenu mogłyby powodować zanik aktywności kontaktu, podobnie jak to obserwujemy np. przy syntezie NH_3 na drucie żelaznym, czy przy rozkładzie NO na platynie. Za nadzwyczajną wrażliwością kontaktów niklowych używanych do omawianej syntezy, przemawia choćby ten fakt, że są one piroforyczne. Zimny kontakt w zetknięciu z powietrzem rozżarza się do czerwoności.



Rycina 5.

Zanim zająłem się zbadaniem wpływu tlenu, przeprowadziłem doświadczenia, mające na celu odpowiedź na pytanie, czy spadek aktywności kontaktu nie jest spowodowany zajęciem jego powierzchni przez ciężkie węglowodory, powstające w czasie syntezy. Przy pomocy pewnego urządzenia udało mi się zwilżyć kontakt ciężkim olejem otrzymanym w poprzednich syntezach i to w taki sposób, by zetknięcie się kontaktu z tlenem powietrza było wykluczone. W doświadczeniach tych nie zauważyłem żadnego nienormalnego spadku aktywności kontaktu.

Trujące działanie tlenu stwierdziłem w następującem doświadczeniu: Przyrządziłem dwie jednakie porcje „surowca kontaktowego". Na jednej z tych porcyj, zredukowanej wodorem w temperaturze 450⁰, wykonałem trzy kolejne próby syntezy, przepuszczając za każdym razem 20 *l* gazu wodnego możliwie starannie odtlenionego (tablica III, nr. 1, 2, 3). Przez drugą porcję, zredukowaną w ten sam sposób, przepuściłem 20 *l* gazu wodnego o składzie prawie takim samym jak poprzednio; różnicę stanowiła obecność 0,7% tlenu. Oleju nie otrzymałem (tablica III, nr. 4).

Stwierdziłem zatem bardzo szkodliwy wpływ niewielkich nawet ilości tlenu, który wybitnie trująco działa na kontakty niklowe. Nie jest rzeczą pewną, czy spadek aktywności tych kontaktów jest powodowany wyłącznie przez obecność śladów tlenu w substratach reakcji. Przyczyną tego zjawiska może być zarówno przekształcanie się struktury kontaktu w czasie trwania syntezy, jak i inne czynniki, których istota może być narazie jedynie przedmiotem domysłów.

TABLICA III.

Nr.	temp	Gaz wodny	Wydajność oleju w cm^3/m^3
1	193⁰	odtleniony	50
2	193⁰	odtleniony	35
3	193⁰	odtleniony	30
4	193⁰	0,7% O_2	0

Postępy, poczynione od połowy 1932 r. t. j. od czasu ukończenia niniejszej pracy, w opanowaniu teoretycznem i praktycznem syntezy ciekłych węglowodorów z gazu wodnego, skłaniają mnie do podania pewnych uzupełnień z najnowszej literatury.

Sposoby otrzymywania aktywnych i trwałych kontaktów niklowych zostały znacznie ulepszone, albo — lepiej może byłoby powiedzieć — ujawnione. Zamiast kosztownego ThO_2, stosuje teraz Fischer tańszy i równie skuteczny aktywator — Mn, przyczem wprowadza nowy korzystny dodatek — Al_2O_3[19]), tudzież obserwuje zupełnie niespodziewane zjawisko: dodatek NH_3 do wodoru przy redukcji „surowca kontaktowego" wpływa znakomicie nietylko na aktywność kontaktu, ale i na jego stałość działania[20]). Wymywanie K_2CO_3, użytego do strącenia węglanów Ni, Mn i $Al(OH)_3$ wpływa dobrze na własności kontaktu tylko do pewnej granicy: po jej przekroczeniu dalsze wymywanie działa ujemnie. Składniki „surowca kontaktowego" strącone oddzielnie i następnie zmieszane dają kontakty słabe[21]). Ta ostatnia obserwacja zdaje się dowodzić, że aktywność kontaktów zależy w znacznym stopniu od wielkości powierzchni rozdziału między kontaktem właściwym (Ni) i aktywatorami.

Mimo wynalezienia sposobów otrzymywania kontaktów niklowych bardzo aktywnych i trwałych, kwestja zaniku ich aktywności nie przestała być interesująca i ważna. Koch i Küster[22]) badają wrażliwość kontaktów Ni i Co na zatrucie siarkowodorem; Ni okazał się odporniejszy na H_2S, niż Co (oba jednak zatruwają się szybko).

Niezmiernie ciekawe jest stwierdzenie przez Fischera[23]) zadziwiającej niewrażliwości kontaktów Ni na zajęcie ich powierzchni przez parafinę, co stoi w sprzecz-

[19]) Brennstoff-Chem. **13**, 461 (1932).
[20]) Brennstoff-Chem. **14**, 86 (1933).
[21]) Brennstoff Chem. **14**, 47 (1933).
[22]) Brennstoff-Chem. **14**, 245 (1933).
[23]) Brennstoff-Chem. **13**, 428 (1932).

ności z jego dawniejszem tłómaczeniem zaniku aktywności[24]), a potwierdza moje doświadczenia.

Na szczególną uwagę zasługuję praca Brücknera i Jacobusa[25]) nad aktywnością kontaktów niklowych, stosowanych do uwodornienia *CO*. Przyczyny szybkiego nieraz zaniku aktywności tych kontaktów są według autorów następujące: „1. Zatrucie miejsc aktywnych przez sorbcję związków *S*, chlorowców i t. p. 2. Rekrystalizacja. Dodatki tlenków dają osobliwie aktywne powierzchnie rozdziału *Ni*/tlenki. Pozatem stabilizują one strukturę kontaktu, opóźniając rekrystalizację. 3. Zajęcie powierzchni przez ciężkie węglowodory".

Brückner i Jacobus przyrządzają dwie grupy kontaktów: A — otrzymanych przez prażenie $Ni(NO_3)_2$ i redukcję NiO wodorem i B — otrzymanych przez strącenie $Ni(OH)_2$ i prażenie w strumieniu wodoru. W obydwu grupach stosują różne ilości podkładu (żelu krzemionkowego) oraz aktywatorów (BaO, CaO, Al_2O_3. ThO_2). Mimo, iż autorowie pracują przy temperaturze 300° (w tych warunkach powstaje głównie CH_4), stwierdzają nagromadzenie się wyższych węglowodorów w masie kontaktowej. Ekstrahując te węglowodory eterem, udaje im się podnieść zmniejszoną aktywność kontaktu (np. kontrakcja początkowa przy użyciu pewnego kontaktu wynosiła 100%, po 80 godzinach — 35%, po ekstrakcji — 65%). Jak widać ekstrakcja nie przywraca pierwotnej aktywności, czyli musimy przyjąć istnienie innych jeszcze szkodliwych czynników poza ciężkiemi węglowodorami. Serja doświadczeń wykonanych przez Brücknera i Jacobusa dla wykazania szkodliwego wpływu wyższych węglowodorów na aktywność kontaktów nie daje według mnie potwierdzenia tej hipotezy. Do doświadczeń tych brano jednakie ilości różnych kontaktów. Po skończonych oznaczeniach zależności aktywności od czasu, ekstrahowano kontakty eterem i przeliczano ilości wyekstrahowanego oleju na 100 godzin pracy. Oto zestawienie, które sporządziłem na podstawie liczb i wykresów podanych przez Brücknera i Jacobusa (tablica IV).

TABLICA IV.

Nr.	Kontakt	Wyekstrahowano na 100 *godz mg* oleju	Zużycie *CO* początkowo	po 50 *godz*	różnica
1	A) z $Ni(NO_3)_2$ Ni.	4,8	około 100%	około 35%	65
2	Ni + 10% SiO_2	18,5	„ 100%	„ 55%	45
3	Ni + 20% SiO_2	38,7	„ 100%	„ 20%	80
4	Ni + 10% BaO	16,5	„ 100%	„ 100%	0
5	Ni + 10% CaO	13,5	„ 95%	„ 90%	5
6	Ni + 10% ThO_2	1,1	„ 100%	„ 98%	2
7	B) z $Ni(OH)_2$ Ni + 10% Al_2O_3	5,6	„ 100%	„ 98%	2

Kontakt 1, który nagromadził 4,8 *mg* oleju, wykazał po 50 *godz* spadek aktywności o 65%, podczas gdy kontakt 4, który nagromadził 16,5 *mg* oleju, nie stracił po 50 *godz* nic ze swej pierwotnej aktywności. Z przytoczonych danych widać, że jakkolwiek wydaje się rzeczą oczywistą, iż nagromadzanie się oleju na powierzchni kontaktu winno szkodzić jego aktywności, to jednak są fakty, które temu przeczą.

Brückner i Jacobus podają jeszcze jedną obserwację, która ich zdaniem ma potwierdzać hipotezę szkodliwości oleju: „gdy przerwać na krótki czas przepuszczanie gazu wodnego (np. przy wymianie butli z gazem), kontakt staje się natychmiast nieaktywny i nawet po kilku godzinach nie wraca do normy. Da się to wytłómaczyć nagromadzeniem się oleju na powierzchni kontaktu". To tłómaczenie wydaje mi się mało prawdopodobne. W pracy mojej miałem wypadki nagłego „zepsucia się" kontaktu, ale wyłącznie wtedy, gdy kontakt zetknął się z tlenem powietrza. Być może, że w wypadku podanym przez Brücknera i Jacobusa, wymiana butli z gazem powodowała wprowadzenie powietrza do aparatury. O zauważonem przezemnie szkodliwem działaniu tlenu na kontakty niklowe niema w literaturze żadnych danych.

Przyczyn zaniku aktywności kontaktów niklowych nie można upatrywać w jednym tylko czynniku. Czynników tych może być wiele jednocześnie: 1) trucizny kontaktowe,

[24]) Brennstoff-Chem. **7**, 103 (1926).
[25]) Brennstoff-Chem. **14**, 265 (1933).

do których według mnie należy zaliczyć tlen, 2) rekrystalizacja.

Wpływ zajęcia powierzchni kontaktu przez ciężkie węglowodory nie może być uważany za czynnik poważny i bezsprzecznie stwierdzony.

Uważam za miły obowiązek złożyć w tem miejscu serdeczne podziękowanie p. prof. dr. Józefowi Zawadzkiemu, pod którego kierownictwem wykonałem swoją pracę, za cenne rady i wskazówki.

ZUSAMMENFASSUNG.

Die Synthese flüssiger Kohlenwasserstoffe aus Wassergas unter gewöhnlichem Druck ist von F. Fischer im Jahre 1923 ausgeführt worden. Die Ausbeute der Synthese war im Anfange eine sehr kleine, Fischer ist es aber später gelungen dieselbe bis zur fast theoretischen Ausbeute zu erhöhen und zwar dank der Anwendung von sehr aktiven, und beständigen, Nickel und Kobalt-Kontakten. Andere Forscher, welche sich mit obengenannter Synthese beschäftigt haben, verfügten nicht über so aktive und beständige Kontaktstoffe, wie Fischer.

Der Verfasser hat eine Methode zur schnellen Untersuchung der Aktivität der Kontaktmasse, wie auch der Synthese selbst in Gegenwart von Nickelkontakten ausgearbeitet.

Die Ausbeuten der flüssigen Kohlenwasserstoffe waren kleiner, als bei Fischer. Es wurde eine schnelle Herabsetzung der Kontaktaktivität festgestellt. Um die Ursache des Verschwindens der Aktivität zu finden, hat Verfasser den Einfluss des während der Synthese erhaltenen Öles, wie auch den des Sauerstoffs, welcher absichtlich dem bei der Synthese gebrauchten Wassergas zugesetzt wurde, auf die aktive Kontaktoberfläche untersucht. Ein Einfluss des Öles ist nicht festgestellt worden, dagegen stellte sich der Einfluss auch winziger Sauerstoffmengen als sehr schädlich heraus. Die Besetzung der aktiven Kontaktoberfläche durch den Sauerstoff ist wahrscheinlich nicht die einzige Ursache der Herabsetzung der Aktivität. Um die anderen Ursachen zu bestimmen ist es notwendig weitere Versuche ausführen.

Z badań nad półkoksowaniem węgla w laboratoryjnym piecu obrotowym o działaniu ciągłem

Etude de la fabrication du semi-coke dans un four ratatoire de laboratoire à action continue

H. NARKIEWICZ

Chemiczny Instytut Badawczy — Dział Węglowy

Komunikat 58

Nadeszło 1 lipca 1934

Przed kilkoma laty ogłosiłem wspólnie z prof. W. Swiętosławskim pracę, w której opisaliśmy piec obrotowy o działaniu ciągłem do półkoksowania kilkunastokilogramowych ilości węgla na godzinę. W związku z rozwojem prac nad półkoksowaniem, przeprowadzanych od lat wielu przez różnych badaczy wydawało się ciekawem przeprowadzić badania systematyczne nad półkoksowaniem węgla w tym piecu. Okazało się bowiem, że warunki techniczne umożliwiają wykonanie półkoksowania materjału tak, aby poznać dokładnie zalety i strony ujemne tego lub innego sposobu prowadzenia procesu.

Aczkolwiek w badaniach posługiwano się miałem węglowym jako materjałem do półkoksowania, podstawowe wnioski wyciągnięte z obserwacyj dadzą się przenieść na przypadki, gdy półkoksowanie prowadzone jest z innym materjałem, jako surowcem.

Ze względu na charakter tego badania pomijamy krytyczne rozpatrzenie literatury przedmiotu i ograniczamy się do zacytowania prac, w których zagadnienie półkoksowania było rozważane zarówno z punktu widzenia teoretycznego, jak też praktycznego.

Tak więc już Dolch[1]) i nieco później Meyn[2]) wyrazili opinję, że proces półkoksowania jest rentowny tylko w związku z koksownią to znaczy, jeżeli traktować go jako dopełnienie do koksowni. Nieco odmiennego zdania jest Ab der Halden[3]), który wyraził opinję, że przemysł półkoksowniczy wyszedł już z okresu prób i otrzymał sankcję przemysłową oraz, że otwierają się przed nim bardzo szerokie horyzonty.

Całkiem pesymistycznie zapatruje się na tę sprawę amerykanin Soule[4]), twierdząc, że nauka ostatnich 10 lat pomimo wydania przeszło 50 miljonów dolarów na różnego rodzaju badania, dotyczące procesu półkoksowania, nie daje żadnej nadziei na rentowność tej gałęzi przemysłu.

Przeciwnie według zdania Ch. Berthelota[5]) proces półkoksowania okazuje się ren-

[1]) Dolch: Z. oberschles. berg-hüttenmän. Ver. Katowice **64**. 408 (1925).

[2]) Meyn. Z. oberschles. berg-hüttenmän. Ver. Katowice **64**. 474. (1925).

[3]) Ab der Halden. Konference z oboru paliva vyroby synthetickych pohonnych latek. Praha 1930.

[4]) Soule. Brennstoff-Chemie. **13**, 4. 1932.

[5]) Ch. Berthelot. Chemie & Ind. **27**, 1, 18 (1932).

towny, jeśli dzienny przerób wynosi nie mniej niż 300 tonn węgla, jeśli koszty instalacji nie przekraczają 35 000 franków na tonnę przerobionego dziennie węgla i jeśli koszt fabrykacji nie przekracza 40 franków na tonnę węgla.

Natomiast w Anglji, gdzie, przemysł ten jest najbardziej rozwinięty, od praktycznego i gospodarczego rozwiązania tego zagadnienia, spodziewają się w wielu kołach ratowania przemysłu węglowego[6]).

Cel pracy.

Przy rozpatrywaniu systemu pracy istniejących obecnie wielu urządzeń półkoksowniczych, rzuca się w oczy zbyt niska wydajność produktów ciekłych (smoły), która z ogromnej ich większości wynosi zaledwie 70 — 90% wydajności teoretycznej[7]). Ponieważ zaś sprawa rentowności procesu półkoksowania sprowadza się w pierwszym rzędzie do zasadniczego zagadnienia, czy ilość otrzymywanej smoły będzie wystarczająca do tego, aby jej wartość, lub wartość jej produktów uszlachetniania pokryła w nadmiarze koszta własne, przeto po skonstruowaniu w Dziale Węglowym Chemicznego Instytutu Badawczego laboratoryjnego pieca obrotowego do półkoksowania węgla, pracującego w sposób ciągły[8]), podjęto badania, mające na celu ustalenie warunków ogólnych, które uzależniają spadek wydajności tak cennych produktów ciekłych w porównaniu z wydajnościami teoretycznemi. Badania powyższe składały się z dwóch ściśle ze sobą związanych części: po pierwsze chodziło o wyznaczenie granic, do jakich można przy pewnych danych wypełnieniach pieca zmniejszyć czas półkoksowania węgla w odpowiednich temperaturach, oraz, po drugie, na ustaleniu zależności między wydajnością ciekłych produktów dystylacji smoły, a temperaturą, czasem półkoksowania, czasem przebywania w piecu produktów lotnych oraz wypełnieniem pieca, czyli grubością warstwy węgla wypełniającego piec.

Należy zaznaczyć, że zarówno naukowa jak i techniczna literatura procesu półkoksowania, za wyjątkiem czysto teoretycznych rozważań Landsberga[9]), dotyczących czasu półkoksowania nie podaje zależności między wypełnieniem (grubością warstwy), czasem i temperaturą półkoksowania oraz wydajnością smoły.

Przystępując do omówienia sprawności pieca wspomnimy pokrótce zasadnicze jego cechy, a więc piec ten (rycina 1) składa się z trzech głównych części: 1) bębna obrotowego *1* z umieszczonym wewnątrz wymiennym pierścieniem *41* służącym do zatrzymywania odpowiednich ilości materjału, a więc do powiększania lub zmniejszania stopnia wypełnienia, 2) ślimakowego wsypu w jednej pokrywie bębna *2*, *7*, *9*, *10*, *11a*, *b*, *c* oraz 3) mechanicznego wysypu składającego się z umocowanych na stałe w drugiej pokrywie bębna *8* dwóch łopatek *13*, zgartujących materjał z przestrzeni pieca poza pierścieniem zatrzymującym i zsypujących go na szufelkę *15*.

Dzięki możności zmiany przekładni *26*, *27*, *28*, *29*, *30*, *31* można zmieniać ilość obrotów pieca w granicach *1*, *2* i *3* obr/*min*, oraz związane z nim ilości obrotów ślimaka ładującego i mechanizmu usuwającego materjał. W ten sposób można regulować dopływ i odpływ odpowiedniej ilości materjału w jednostce czasu. Do regulowania zaś czasu przebywania materjału w piecu służy wyżej już wspomniany pierścień zatrzymujący, umieszczany wewnątrz bębna tuż przed łopatkami.

Wydzielające się lotne produkty kondensuje się, wymywa i oczyszcza w odpowiednich urządzeniach kondensacyjnych *42*, *43*, odsmalających *44* i oczyszczających *45*, *47*, których szczegółowy opis podany był w cytowanej pracy.

Badanie sprawności pieca.

Doświadczenia próbne, mające na celu wykazanie sprawności wyżej omówionego pieca, polegały na zbadaniu:

1) w jaki sposób ustala się równowaga między ilością węgla załadowywanego, pozostającego i wyładowywanego z pieca w jednostce czasu, przy zachowaniu zawsze tej samej szerokości pierścienia wewnętrznego (*41*— patrz opis pieca) oraz tych samych i zmiennych ilości obrotów bębna,

2) w jakiej odległości od wysypu należy we wnętrzu pieca umieścić termometr, aby wskazywana przezeń temperatura była rzeczywistą najwyższą temperaturą do której materjał został ogrzany,

3) w jakich granicach waha się błąd doświadczalny badań, wykonanych w tych samych warunkach temperatury, ilości i jakości załadowywanego do pieca węgla oraz czasu półkoksowania.

Ustalanie się i zachowanie równowagi, między ilością węgla załadowywanego, pozostającego i wyładowywanego z pieca, stwierdzano każdorazowo zapomocą ważenia ilości materjału załadowywanego i wyładowywane-

---

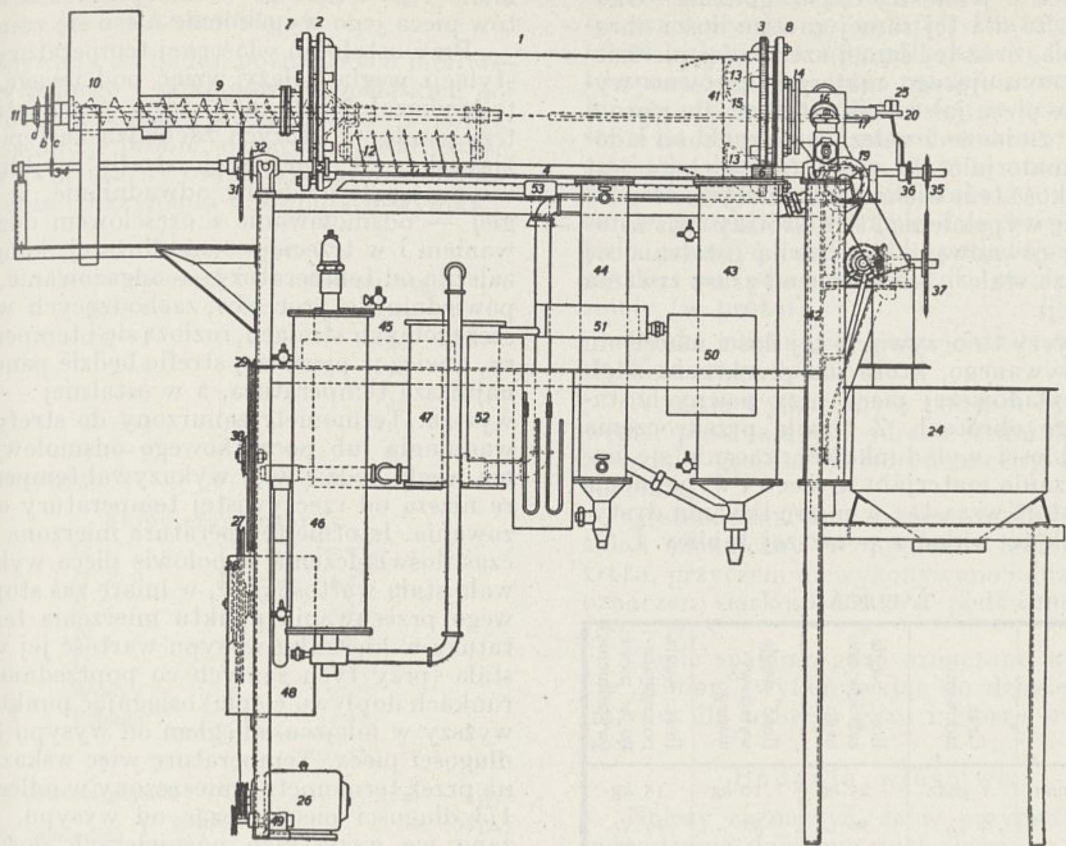
[6]) C. Pope: Gas World. 34 (1932).

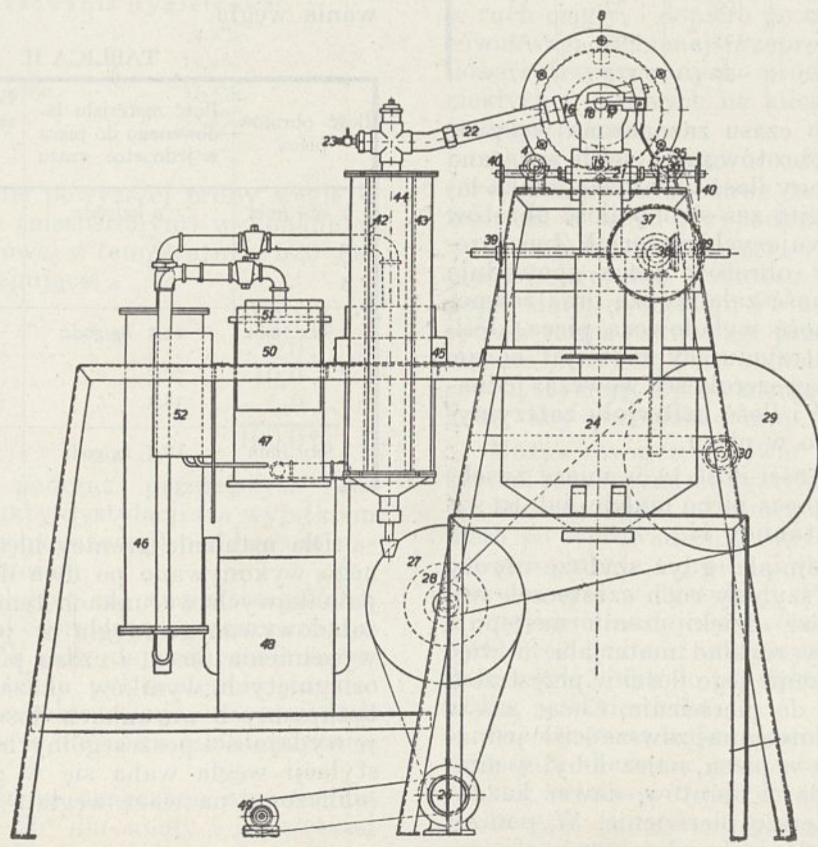
[7]) Pojęcie wydajności teoretycznej wprowadził F. Fischer; Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle. I. 118. III. 1. 248, 270. IV. 1. V. 65. Jest to wydajność smoły jaką uzyskuje się podczas dystylacji węgla w aluminjowej retorcie w normalnych warunkach temperatury 520° i czasu półkoksowania.

Pomimo tego że w naszych badaniach (jak się okaże dalej) otrzymaliśmy wydajność smoły nawet wyższą od teoretycznej z danego węgla, to jednak pod mianem wydajności teoretycznej nadal uważać będziemy tylko wydajność otrzymywaną w retorcie aluminjowej.

[8]) W. Świętosławski i H. Narkiewicz. Przemysł Chem. 15. 217, (1931).

[9]) Landsberg; Braunkohle 23. 373 (1924).





Rycina 1.

go z pieca w jednostce czasu (godzina). Okazało się, że dla tej samej zawsze ilości obrotów pieca, oraz tej samej szerokości pierścienia, zatrzymującego materjał, zarówno wypełnienie pieca jak i czas ustalenia się równowagi są zmienne i zależą od prędkości ładowania materjału do pieca, (im większa jest ta prędkość tem większe automatycznie ustalające się wypełnienie i tem krótszy czas ustalenia się równowagi) i z chwilą ustalenia się są zawsze stałe i niezależne od czasu trwania dystylacji.

Dotyczy to oczywiście tej ilości materjału załadowywanego, która nie przekracza zdolności wyładowczej pieca przy pewnych stałych jego obrotach. Z chwilą przekroczenia tej zdolności wyładunkowej, zacznie się nagromadzanie materjału w piecu i wypełnienie będzie stale wzrastać w miarę trwania dystylacji, jak to widać z poniższej tablicy I.

TABLICA I.

Ilość obrotów pieca	Czas ładowania	Ilość węgla załadowywanego	Ilość węgla wyładowywanego	Ilość węgla pozostającego w piecu (wypełnienie)
1 *obr./min*	1 *godz*	25 *kg*	10 *kg*	15 *kg*
1 „	2 „	50 „	31 „	19 „
1 „	3 „	75 „	54 „	21 „
1 „	4 „	100 „	77 „	23 „
1 „	5 „	125 „	100 „	25 „
1 „	6 „	150 „	123 „	27 „

Jak już swego czasu zaznaczono w opisie pieca, z ilością obrotów pieca ściśle związana jest z jednej strony ilość obrotów ślimaka ładującego, z drugiej zaś strony ilość obrotów łopatek wyładowujących materjał. Zwiększenie więc liczby obrotów pieca spowoduje wzmożoną zdolność załadowczą oraz równoważną jej zdolność wyładowczą pieca. Jeśli zaś pierścień zatrzymujący materjał będzie zawsze jednakowej szerokości, wówczas jednakowa winna być i ilość materjału zatrzymywana przez niego w piecu.

W rzeczywistości ilość ta w miarę zwiększania obrotów pieca nieco maleje, jak to widać z poniższej tablicy II.

Jest to zrozumiałe, gdyż szybsze obroty pieca powodują szybszy ruch cząsteczek węgla ku wysypowi, dzięki czemu następuje równomierniejszy rozkład materjału, a więc i pewne zmniejszenie jego ilości w przestrzeni pieca od wsypu do pierścienia. Chcąc zaś w tych warunkach utrzymać zawsze ściśle jednakową ilość węgla w piecu, należałoby, w miarę zwiększenia ilości obrotów, dawać każdorazowo nieco szersze pierścienie. W poniżej wykonanych badaniach właściwych nie robiono tego i dlatego w miarę wzrostu obrotów pieca jego wypełnienie nieco się zmienia.

Przy ustalaniu właściwej temperatury dystylacji węgla należy wziąć pod uwagę, jak to wykazał Nielsen[10]), że w piecu istnieją trzy strefy, w których zachodzą następujące zjawiska: W pierwszej strefie najbliższej wsypu węgla zachodzi odwadnianie, w drugiej — odsmołowanie z częściowem odgazowaniem i w trzeciej — najdłuższej, końcowe zależne od temperatury — odgazowanie. Odpowiednio do procesów, zachodzących w poszczególnych strefach, rozłożą się i temperatury, a więc w pierwszej strefie będzie panować najniższa temperatura, a w ostatniej — najwyższa. Termometr zanurzony do strefy odwadniania lub początkowego odsmołowywania węgla będzie więc wykazywał temperaturę niższą od rzeczywistej temperatury odgazowania. Istotnie temperatura mierzona podczas doświadczenia w połowie pieca wykazywała stałą wartość 550°, w miarę zaś stopniowego przesuwania punktu mierzenia temperatury w kierunku wysypu wartość jej wzrastała (przy tych samych co poprzednio warunkach dopływu ciepła) osiągając punkt najwyższy w miejscu odległem od wysypu o 1/3 długości pieca. Temperaturę więc wskazywaną przez termometr umieszczony w odległości 1/3 długości pieca, licząc od wysypu, uważano we wszystkich późniejszych doświadczeniach za właściwą temperaturę półkoksowania węgla.

TABLICA II.

Ilość obrotów pieca	Ilość materjału ładowanego do pieca w jednostce czasu	Ilość materjału pozostającego w piecu w stanie równowagi wypełnienia
1 obr./*min*	9 *kg/godz*	10,5 *kg*
2 „	16 „	10,0 „
3 „	26 „	9,4 „
1 obr./*min*	12,5 *kg/godz*	12,3 *kg*
2 „	22,5 „	12,0 „
3 „	38,5 „	11,5 „
1 obr./*min*	18,5 *kg/godz*	14,0 *kg*
2 „	34 „	13,0 „

Dla ustalenia granicy błędu doświadczalnego wykonywano po dwa doświadczenia w jednakowych warunkach temperatury, ilości załadowywanego węgla w jednostce czasu, wypełnienia pieca, i czasu półkoksowania. Z osiągniętych wyników okazało się, że przy tych samych warunkach doświadczenia błąd w wydajności poszczególnych produktów dystylacji węgla waha się w granicach 0,1% (obliczonej na wagę węgla).

---

[10]) Nielsen. Glückauf. **58**, 598. 662. (1922).

Badanie produktów wyjściowych i końcowych.

Używany do badań późniejszych miał węglowy jednego z pokładów górnośląskich dokładnie kilkakrotnie przemieszano i w pobranej średniej próbie oznaczono ziarnistość, skład elementarny oraz wykonano próbę koksowania. Otrzymano następujące wyniki:

Ziarnistość.

Wymiary w milimetrach	Procent węgla
0,0 — 0,5	11,7
0,5 — 1	13,5
1 — 2	19,5
2 — 3	13,3
3 — 4	11,4
4 — 5	8,3
powyżej 5	22,3

Skład elementarny.

C	69,9%
H	4,2%
S	1,2%
N	1,0%
O	10,3%
Wody	2,2%
Popiołu	11,2%
	100,0%

Punkt topliwości popiołu . . . . 1140° — 1170°

Wartość kaloryczna { górna . . . . 6811,7; dolna . . . . 6571,7 }

Próba koksowania (tygielkowa).

Wilgoć	2,2%
Popiół	11,2%
Części lotne	35,2%
Koks	51,4%
	100,0%

Półkoksowanie powyższej próby węgla w stanie surowym (niesuszonym) wykonane w retorcie aluminjowej w temperaturze 520° dało wyniki następujące:

Półkoks	76,1%
Smoła	8,0 „
Woda	10,0 „
Gaz i straty	5,9 „
	100,0%

Otrzymane podczas późniejszych doświadczeń produkty dystylacji (za wyjątkiem półkoksu i wody pogazowej) poddawano następującym badaniom.

Smołę skraplającą się w poszczególnych kondensatorach i odsmalaczu mieszano razem i odwadniano. W odwodnionej smole oznaczano ciężar właściwy, pył, następnie rozdzielano ją na poszczególne frakcje, oznaczając ich ciężary właściwe, a dla paku punkt mięknięcia.

Ciężary właściwe oznaczano areometrem w temperaturze 25° dla smoły i jej ciężkiej frakcji oraz w 15° dla lżejszych frakcyj.

Do oznaczania pyłu używano 0,5 *kg* smoły, rozcieńczając ją, zamiast benzolem, lekkiemi frakcjami smoły półkoksowej. Ułatwiło to znacznie pracę, gdyż rozcieńczenie lekkiemi olejami smoły półkoksowej w przeciwieństwie do benzolu, nie powodowało wytrącenia ciężkich węglowodorów, jak to ma właśnie miejsce przy oznaczaniu wolnego węgla w smole. Dzięki temu łatwiej i szybciej można było przemyć osad pyłu, pozostającego na sączku, po przesączeniu tak rozcieńczonej smoły (w próżni).

Punkt mięknięcia paku określano metodą Kraemer-Sarnoffa.

W gazie wydzielanym podczas dystylacji węgla, posiadającym odrazu średni skład, oznaczano gęstość, skład chemiczny i ciepło spalania.

Gęstość oznaczano w aparacie Schillinga skład chemiczny w aparacie technicznym Otta, przyczem niewykonywano oddzielnych oznaczeń siarkowodoru, a podawano sumę CO_2+H_2S.

Ciepło spalania gazu oznaczano w aparacie „Union" wykonywając do dziesięciu pomiarów dla jednego gazu i biorąc średnią z nich.

Badania właściwe.

Należy zaznaczyć, że w przypadku rozporządzania dowolnie dużą ilością materjału do badania, wskazane jest puszczenie pieca w ruch ciągły, i dopiero po osiągnięciu stanu równowagi ruchomej przeprowadzenie badań ilości otrzymywanych produktów stałych, ciekłych i gazowych na kilogram oddystylowanego paliwa.

Niezawsze jednak w warunkach laboratoryjnych jest to możliwe do osiągnięcia, dlatego też w wielu przypadkach można stosować metodę uprzedniego wprowadzenia do pieca koksu, lub półkoksu otrzymanego w poprzedniej dystylacji. Po osiągnięciu w ten sposób stanu równowagi przepuszcza się następnie określoną ilość badanego węgla i kończy dystylację, wprowadzając ponownie półkoks, aby przepłókać nim zawartość pieca.

Można również stosować postępowanie, w którem rozpoczyna się dystylację, wprowadzając badany węgiel od samego początku, a dopiero po wprowadzeniu określonej ilości węgla przepłókuje się piec półkoksem tylko co otrzymanym w dystylacji. Postępowanie takie najlepiej nadaje się wówczas, gdy trzeba poddawać badaniu otrzymywany półkoks, a ilość węgla, jaka do tej dystylacji może być użyta, jest niewielka.

Nie rozporządzając dowolnie dużą ilością materjału, badania przeprowadzono właśnie według ostatniej tylko co opisanej metody.

Wyniki badań zawarte są w poniższych tablicach III — VI.

TABLICA III.

Ilość obrotów pieca	1 obr/*min*			2 obr/*min*			3 obr/*min*
Temperatura półkoksowania	525⁰	550⁰	557⁰	525⁰	550⁰	575⁰	510⁰ [1])
Prędkość ładowania węgla w . . . *kg/godz*	9,0			16,0			26,0
Wypełnienie pieca w . . . *kg*	10,6	10,8	10,4	9,5	9,8	10,1	9,6
Czas półkoksowania w . . . *min*	70	71	68	35	36	37	22
Czas przebywania gazu i par w piecu w . *sek*	56	49	43	33	30	24	23

[1]) Temperatura samorzutnie ustalona.

Bilans ogólny.

Półkoks . . . %	78,6	77,0	75,0	77,8	76,8	74,5	78,3
Smoła bezwodna — bez pyłu %	6,1	6,4	6,3	7,1	7,3	7,2	7,3
Pył w smole (przeliczony na wagę węgla) %	0,1	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3	0,2
Woda pogazowa . . . %	8,5	9,0	9,7	9,2	9,3	9,9	8,6
Gaz . . . %	4,7	5,6	6,5	4,0	4,6	6,5	3,4
Benzyna . . . %	0,3	0,35	0,4	0,3	0,35	0,36	0,27
Straty . . . %	1,7	1,35	1,8	1,3	1,45	1,24	1,95

Wyniki badania smoły.

Ciężar właściwy smoły bezw. w 25⁰	1,067	1,094	1,115	1,080	1,085	1,108	1,082
Próbna dystylacja:							
frakcja do 170⁰ . . . %	4,92	4,80	4,27	3,04	5,60	4,76	3,44
170⁰ — 220⁰ . . . %	11,70	11,34	9,80	9,32	10,88	10,96	9,66
220⁰ — 300⁰ . . . %	24,09	19,26	20,48	25,19	21,27	18,75	19,74
300⁰ — 330⁰ . . . %	11,70	12,70	10,97	10,93	10,94	10,38	10,22
Pak . . . %	47,09	51,22	53,78	51,05	50,87	54,52	56,13
Straty . . . %	0,50	0,68	0,70	0,47	0,44	0,63	0,81
Ilość wagowa poszczególnych frakcyj smoły							
w *kg* z tonny węgla do 170⁰	3,0	3,1	2,7	2,2	4,1	3,4	2,5
170⁰ — 220⁰	7,1	7,3	6,2	6,6	7,9	7,9	7,1
220⁰ — 300⁰	14,7	12,3	12,9	17,9	15,5	13,5	14,4
300⁰ — 330⁰	7,1	8,1	6,9	7,8	8,0	7,5	7,5
Pak	28,7	32,8	33,9	36,2	37,1	39,2	41,0
Straty	0,4	0,4	0,4	0,3	0,4	0,5	0,5
Ogólna ilość smoły bezwodnej z tonny węgla w . . . *kg*	61,0	64,0	63,0	71,0	73,0	72,0	73,0
Ciężar właściwy poszczególnych frakcyj:							
do 170⁰ w 15⁰	0,857	0,861	0,870	0,832	0,840	0,858	0,825
170⁰ — 220⁰ „	0,928	0,936	0,941	0,919	0,929	0,938	0,916
220⁰ — 300⁰ „	1,003	1,007	1,015	0,991	0,996	1,012	0,987
300⁰ — 330⁰ w 25⁰	1,034	1,046	1,056	1,032	1,046	1,053	1,024
Punkt mięknięcia paku	83⁰	88⁰	94⁰	79⁰	86⁰	91⁰	78⁰

Wyniki badania gazu.

Gęstość gazu (pow. = 1)	0,797	0,767	0,748	0,820	0,793	0,754	0,817
Ciepło spalania w . . . *Kal/m*³	8745	8525	7645	8955	8680	8540	8210
Ogólna ilość otrzymanego gazu suchego w 0⁰ i 760 *mm* z tonny węgla w . . . *m*³	49	60	71	40,5	48	71	35
Skład gazu w %							
$CO_2 + H_2S$ . . . %	14,8	15,4	15,6	15,6	14,6	15,0	16,4
C_mH_n . . . %	7,0	6,6	6,3	7,4	6,8	6,8	6,8
O_2 . . . %	0,4	0,3	0,3	0,4	0,2	0,2	0,4
CO . . . %	8,0	8,3	8,6	9,0	9,8	10,4	11,4
H_2 . . . %	14,6	18,0	19,2	14,6	17,6	20,6	18,0
CH_4 i homol. . . . %	52,5	47,0	45,4	50,2	49,2	45,6	45,0
N_2 . . . %	2,7	4,4	4,6	2,8	1,8	1,4	2,0
Skład gazu w *m*³ z tonny węgla							
$CO_2 + H_2S$ . . . *m*³	7,3	9,2	11,1	6,3	7,0	10,7	5,7
C_mH_n . . . „	3,4	4,0	4,5	3,0	3,3	4,8	2,4
CO . . . „	3,9	5,0	6,1	3,7	4,7	7,4	4,0
H_2 . . . „	7,2	10,8	13,6	5,9	8,4	14,6	6,3
CH_4 i homol. . . . „	25,8	28,2	32,2	20,3	23,6	32,4	15,8

TABLICA IV.

Ilość obrotów pieca	1 obr/*min*			2 obr/*min*			3 obr/*min*
Temperatura półkoksowania	525⁰	550⁰	575⁰	525⁰	550⁰	575⁰	465⁰[1]
Prędkość ładowania węgla w . . . *kg/godz*	12,5			22,7			38,5
Wypełnienie pieca w . . . *kg*	12,3	12,3	12,1	12,0	12,1	12,0	11,6
Czas półkoksowania w . . . *min*	59	59	58	32	32	31	18,0
Czas przebywania w piecu w . . . *sek*	39	34	32	22	20	17	20

1) Temperatura samorzutnie ustalona.

Bilans ogólny.

Półkoks . . . %	78,0	76,4	75,2	77,8	76,4	75,2	86,4
Smoła bezwodna i bez pyłu . . . %	6,8	6,8	6,7	7,3	7,3	7,0	3,1
Pył w smole (przeliczony na wagę węgla) %	0,1	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,1
Woda pogazowa . . . %	8,9	9,3	9,5	9,1	9,3	9,8	7,7
Gaz . . . %	4,6	5,6	6,2	4,0	4,9	5,6	1,7
Benzyny . . . %	0,3	0,3	0,35	0,3	0,3	0,3	0,2
Straty . . . %	1,3	1,4	1,75	1,3	1,6	1,9	0,8

Wyniki badania smoły.

Ciężar wł. smoły bezwodnej w 25⁰	1,067	1,090	1,115	1,080	1,085	1,106	1,059
Próbna dystylacja:							
frakcja do 170⁰ . . . %	4,25	5,42	4,59	4,56	4,28	4,68	5,21
„ 170⁰ — 220⁰ . . . %	11,31	10,75	10,26	9,67	9,54	10,60	8,85
„ 220⁰ — 300⁰ . . . %	25,32	21,79	20,33	20,90	20,16	20,34	23,33
„ 300⁰ — 330⁰ . . . %	9,70	11,44	10,36	10,40	11,00	8,60	10,89
Pak . . . %	49,12	50,00	54,15	54,07	54,33	54,91	50,89
Straty . . . %	0,30	0,60	0,32	0,40	0,69	0,87	0,83
Ilość wagowa poszczególnych frakcyj w *kg* z tonny węgla							
frakcja do 170⁰ . . . *kg*	2,9	3,7	3,1	3,3	3,1	3,3	1,6
170⁰ — 220⁰ . . . „	7,7	7,3	6,9	7,1	7,0	7,4	2,7
220⁰ — 300⁰ . . . „	17,2	14,8	13,6	15,3	14,7	14,2	7,2
300⁰ — 330⁰ . . . „	6,6	7,8	6,9	7,6	8,0	6,0	3,4
Pak . . . „	33,4	34,0	36,3	39,5	39,7	38,4	15,8
Straty . . . „	0,2	0,4	0,2	0,2	0,5	0,7	0,3
Ogólna ilość smoły bezwodnej z tonny węgla w . . . „	68,0	68,0	67,0	73,0	73,0	70,0	31,0
Ciężary właściwe poszczególnych frakcyj:							
do 170⁰ w 15⁰ . . .	0,861	0,852	0,873	0,838	0,847	0,852	0,820
170⁰ — 220⁰ „ . . .	0,929	0,936	0,944	0,921	0,928	0,942	0,905
220⁰ — 300⁰ „ . . .	1,001	1,007	1,016	0,991	0,997	1,010	0,979
300⁰ — 330⁰ w 25⁰ . . .	1,033	1,044	1,053	1,036	1,041	1,051	1,015
Punkt mięknięcia paku	83⁰	87⁰	94⁰	79⁰	87⁰	92⁰	74⁰

Wyniki badania gazu.

Gęstość gazu (pow. = 1) . . .	0,815	0,773	0,748	0,773	0,755	0,756	0,897
Ciepło spalania w . . . *Kal/m³*	8975	8700	8025	8860	8700	8450	6000
Ogólna ilość otrzymanego gazu suchego w 0⁰ i 760 *mm* z tonny węgla w . . . *m³*	47	59	68	43	54	61	16,5
Skład gazu:							
$CO_2 + H_2S$ w . . . %	14,4	14,4	14,4	14,2	15,0	14,0	28,2
C_mH_n . . . %	7,0	6,8	6,6	6,4	6,2	6,0	7,0
O_2 . . . %	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,4
CO . . . %	8,2	8,8	9,2	9,6	10,2	11,6	9,4
H_2 . . . %	13,8	16,6	20,0	19,6	19,8	24,6	4,6
CH_4 i homol. . . . %	52,8	48,8	45,0	46,8	46,0	40,6	44,6
N_2 . . . %	3,6	4,4	4,6	3,2	2,6	3,0	5,8
Skład gazu w m^3 z tonny węgla *m³*							
$CO_2 + H_2S$ . . . „	6,8	8,5	9,8	6,1	8,1	8,5	4,6
C_mH_n . . . „	3,3	4,0	4,5	2,8	3,4	3,7	1,2
CO . . . „	3,9	5,2	6,3	4,1	5,5	7,1	1,5
H_2 . . . „	6,4	9,8	13,6	8,4	10,7	15,0	0,8
CH_4 i homol. . . . „	24,8	28,8	30,6	20,1	24,8	24,8	7,3

W tablicach tych czas półkoksowania węgla dla każdej z poszczególnych prędkości ładowania obliczano ze wzoru $t_w = \frac{I}{D}$ gdzie t_w — oznacza czas półkoksowania węgla w piecu; I — wypełnienie t. j. ilość kilogramów węgla przebywającego stale w piecu po osiągnięciu stanu równowagi; D — prędkość ładowania w jednostce czasu.

Obliczanie wypełnienia I wykonywano w sposób następujący: w momencie ukończenia załadowywania do pieca pewnej znanej ilości węgla, otwierano klapę zbiornika (*24* — patrz opis pieca) i wypuszczano nagromadzony w nim półkoks.

Po skończonej dystylacji i oznaczeniu procentowej ilości wydystylowanych z węgla części lotnych, przeliczano ciężar wysypanego półkoksu na odpowiadający mu ciężar węgla. Różnica między ilością węgla władowanego, a ilością materjału w tym samym czasie wyładowanego i przeliczonego na węgiel dawała wartość wypełnienia pieca.

Czas przebywania w piecu wydzielających się gazów i par dystylatów obliczano ze wzoru $t_g = \frac{Vp}{Vg}$. Vp oznacza objętość wolnej przestrzeni pieca otrzymywaną z różnicy między całkowitą objętością pieca, a objętością zajmowaną przez znajdującą się w piecu warstwę materjału; Vg — oznacza objętość surowego gazu + objętość pary wodnej wydzielanych w danej temperaturze doświadczenia z pewnej ilości węgla ładowanego do pieca w jednostce czasu. Jak widać w wielkości Vg nie uwzględniono objętości zajmowanej w danej temperaturze przez pary dystylatów (smoły), dlatego też wartości na t_g są raczej za niskie. Podano je zaś tylko w celach porównawczych.

Tablica III zawiera serję doświadczeń, wykonanych przy zachowaniu w piecu obrotowym mniej więcej stałego wypełnienia 10 *kg*, a więc i stałej powierzchni grzejnej, zmiennej natomiast prędkości ładowania węgla do pieca w jednostce czasu (9,16 i 26 *kg/godz*). Za powierzchnię grzejną uważano tylko tę część powierzchni bębna obrotowego, na której spoczywa węgiel. Czas półkoksowania węgla przy powyższych prędkościach ładowania, obliczany według wyżej podanego wzoru, wynosił odpowiednio 70, 36 i 22 minuty.

Dla każdej z poszczególnych prędkości ładowania, za wyjątkiem ostatniej, wykonano dystylacje w trzech różnych temperaturach: 525°, 550°, 575°. Dla prędkości ładowania 26 *kg/godz*, pomimo dostarczenia maksymalnej w danych warunkach ilości ciepła, nie udało się osiągnąć temperatury wyższej ponad samorzutnie ustaloną na wysokości 510°.

Tablica IV przedstawia następną serję doświadczeń wykonanych przy zachowaniu w piecu stałego wypełnienia nieco wyższego niż poprzednio, a mianowicie mniej więcej 12 *kg*. Chcąc przy tym nowym wypełnieniu pieca utrzymać te same co poprzednio prędkości ładowania (9, 16 i 26 *kg/godz*) należałoby znajdujący się wewnątrz pieca pierścień zatrzymujący materjał zamienić na nowy o większej szerokości, aby mógł zatrzymać w piecu większe ilości materjału. W wyniku takiego postępowania czas półkoksowania węgla w doświadczeniach tej serji byłby znacznie dłuższy, niż poprzednio, natomiast czas przebywania gazów i par w przestrzeni pieca nieznacznie zmniejszyłby się dzięki zmniejszeniu objętości wolnej przestrzeni pieca.

Ponieważ jednak w tej nowej serji doświadczeń nie zmieniano pierścienia, zatrzymującego materjał, dlatego też, aby uzyskać nowe odmienne od poprzedniego wypełnienie pieca, należało zmienić prędkość ładowania węgla do pieca, gdyż, jak już wyżej zaznaczyłem, wypełnienie pieca dla tej samej zawsze ilości jego obrotów oraz tej samej szerokości pierścienia zależy tylko od prędkości ładowania (im większa prędkość ładowania tem większe automatycznie ustalające się wypełnienie).

Prędkości ładowania wynosiły więc w tej nowej serji doświadczeń 12,5; 22,7 i 38,5 *kg/godz*. Odpowiadający im czas półkoksowania, obliczany jak poprzednio równa się 59, 32 i 18 *min*. Czas zaś przebywania wydzielających się par i gazów dzięki zwiększonej prędkości ładowania znacznie się zmniejszył dla odpowiednich temperatur.

Podobnie jak poprzednio dla każdej z poszczególnych prędkości ładowania wykonano dystylacje w temperaturach 525°, 550° i 575°. Nie odnosi się to do prędkości ładowania 38,5 *kg/godz*, dla której temperatura samorzutnie ustaliła się zaledwie na wysokości 465°.

Trzecią z kolei serję doświadczeń zawartą w tablicy V wykonano przy zachowaniu w piecu wypełnienia jeszcze wyższego, niż poprzednio, a mianowicie średnio ok. 13,8 *kg*. Wypełnienie powyższe osiągnięto tak, jak w doświadczeniach serji drugiej (tablica IV), tylko przez zwiększenie prędkości ładowanego w jednostce czasu węgla, które wynosiły odpowiednio 18,7 i 33,8 *kg/godz*. Czas półkoksowania odpowiadający powyższym prędkościom ładowania wynosił 44 i 23 *min*.

Doświadczenia, prowadzone w temperaturach 525°, 550° i 575° wykonano tylko dla prędkości ładowania 18,7 *kg/godz*. Dla 34 *kg/godz* temperatura samorzutnie ustaliła się na 490°, to znaczy, że powyższa prędkość ładowania była zaduża na to, aby dostarczana maksymalna w danych warunkach ilość ciepła wystarczyła na odgazowanie w 550°.

TABLICA V.

Ilość obrotów pieca	1 obr/*min*			2 obr/*min*
Temperatura półkoksow	525°	550°	575°	490°[1]
Prędkość ładowania węgla w *kg/godz*		18,7		33,8
Wypełnienie pieca w *kg*	13,9	13,6	13,8	13,1
Czas półkoksowania w *min.*	44	44	44	23
Czas przebywania gazów i par w piecu w *sek.*	24	22	20	17

[1]) Temperatura samorzutnie ustalona.

Bilans ogólny.

Półkoks . . . . . . %	76,9	75,8	74,8	79,4
Smoła bezwodna i bez pyłu . . . . . . „	7,3	7,5	7,1	6,7
Pył w smole (przeliczony na wagę węgla) „	0,3	0,3	0,3	0,3
Woda pogazowa . . „	9,0	9,1	9,5	8,4
Gaz . . . . „	4,9	5,7	6,3	3,1
Benzyna . . . . . . „	0,35	0,35	0,36	0,3
Straty . . . . „	1,25	1,25	1,64	1,8

Wyniki badania smoły.

Ciężar właściwy smoły bezwodnej w 25° . . .	1,090	1,100	1,115	1,080
Próbna dystylacja:				
frakcja do 170° w . %	3,79	3,97	3,72	3,80
170° — 220° . . „	8,25	8,64	9,21	7,42
220° — 300° . . „	24,07	21,75	21,43	20,59
300° — 330° . . „	10,29	10,73	10,38	10,83
Pak . . . . „	53,30	54,62	54,75	56,49
Straty . . . . „	0,30	0,29	0,51	0,87
Ilości wagowe poszczególnych frakcyj z tonny węgla w . . . . . *kg*				
frakcja do 170° . . „	2,8	3,0	2,6	2,5
170° — 220° . . „	6,0	6,5	6,5	5,0
220° — 300° . . „	17,6	16,3	15,2	13,8
300° — 330° . . „	7,5	8,0	7,4	7,3
Pak . . . . „	38,9	41,0	38,9	37,8
Straty . . . . „	0,2	0,2	0,4	0,6
Ogólna ilość smoły bezwodn. z t. węgla w *kg*	73,0	75,0	71,0	67,0
Ciężary wł. poszczególnych frakcyj:				
frakcja do 170° w 15° .	0,860	0,860	0,872	0,830
170° — 220° „ .	0,930	0,930	0,942	0,904
220° — 300° „ .	1,002	1,004	1,016	0,978
300° — 330° w 25°	1,034	1,040	1,056	1,021
Punkt mięknięcia paku .	82°	86°	96°	78°

Wyniki badania gazu.

Gęstość gazu (pow. = 1) .	0,798	0,775	0,756	0,823
Ciepło spalania w *Kal/m*³	8950	8765	8165	8010
Ogólna ilość otrzym. gazu suchego w 0° i 760 *mm* z tonny węgla w *m*³ .	51	60	69	32
Skład gazu:				
CO_2+H_2S . . . . %	14,8	14,2	14,8	17,0
C_mH_n . . . . . . „	6,8	6,8	6,8	7,6
O_2 . . . . „	0,2	0,3	0,2	0,2
CO . . . . „	7,8	8,6	8,4	9,6
H_2 . . . . „	15,6	17,0	20,2	18,2
CH_4 i homol. . . „	50,2	48,7	45,4	44,2
N_2 . . . . „	4,6	4,4	4,2	3,2
Skład gazu w *m*³ z tonny węgla:				
CO_2+H_2S . . . . *m*³	7,50	8,50	10,20	5,40
C_mH_n . . . . . . „	3,50	4,10	4,70	2,40
CO . . . . „	4,00	5,20	5,80	3,10
H_2 . . . . „	8,00	10,20	14,00	5,80
CH_4 i homol. . . „	25,60	29,20	31,30	14,20

Czwartą wreszcie serję doświadczeń, przedstawioną w tablicy VI, wykonano przy zachowaniu wypełnienia średnio 19,3 *kg*, które, podobnie jak w przypadkach poprzednich, osiągnięto jedynie przez zwiększenie prędkości ładowania przy zachowaniu tych samych obrotów pieca, co i w każdym pierwszym doświadczeniu poszczególnych serji. Jak widać z tablicy dla powyższego wypełnienia wykonano tylko jedną serję doświadczeń w granicach temperatur 525° — 575° przy prędkości ładowania 24 *kg/godz.* Czas półkoksowania odpowiadający tej prędkości ładowania wynosił 49 *min.* Doświadczeń z jeszcze większą prędkością ładowania w powyższej serji nie wykonano dlatego, że następna prędkość ładowania przy dwóch obrotach pieca na *min* wynosiłaby powyżej 40 *kg/godz* i temperatura, jaką dla tej ilości węgla dałoby się samorzutnie osiągnąć wynosiłaby zaledwie ok. 400° a więc byłaby niedostateczna nawet do częściowego odsmołowania węgla.

Wpływ temperatury dystylacji węgla na wydajność oraz jakość poszczególnych produktów.

Rozpatrując zawarte w tablicy III-ej wyniki dystylacyj wykonanych w różnych temperaturach, lecz dla jednakowych prędkości ładowania i jednakowych czasów półkoksowania należy stwierdzić, co było zresztą do przewidzenia, że w miarę wzrostu temperatury dystylacji w granicach 525° — 575° zmieniają się wydajności poszczególnych produktów, a więc: 1) wydajności półkoksu maleją, 2) wydajności smoły można przyjąć, że w granicach błędu doświadczalnego utrzymują się na jednakowym poziomie, 3) wydajności wody pogazowej i gazów wzrastają.

Tak więc dla średniego czasu półkoksowania 70 *min* przy prędkości ładowania 9 *kg/godz*, ilość półkoksu z 78,6 % dla temperatury 525° spada do 77,0 % dla 550° i do 75,0 % dla 575°. Wahania w wydajnościach smoły wynoszących 6,1 % dla 525°, 6,4 % dla 550° i 6,3 % dla 575° można przypuszczalnie przypisać błędom doświadczalnym. Woda pogazowa wzrasta z 8,5 % dla 525° poprzez 9,0 % dla 550° do 9,7 % dla 575°. Ilość otrzymywanego gazu wzrasta z 4,7 % dla 525° poprzez 5,6 % dla 550° do 6,5 % dla 575°; wreszcie dla benzyn wahania w wydajnościach wynoszących 0,33 %, 0,35 % i 0,38 % dla odpowiednich temperatur 525°, 550° i 575° należy przypuszczalnie przypisać błędom doświadczalnym.

Dla średniego czasu półkoksowania 36 minut przy prędkości ładowania 16 *kg/godz*, ilości półkoksu z 77,8 % dla 525° maleją na 76,8 % dla 550° i 74,5 % dla 575°. Wahania w wydajnościach smoły wynoszących 7,1 %, 7,3 % i 7,2 % dla odpowiednich temperatur dystylacji 525°, 550° i 575° należy tutaj również

TABLICA VI.

Ilość obrotów pieca	1 obr/*min*		
Temperatura półkoksowania . .	525^0	550^0	575^0
Prędkość ładowania węgla w *kg/godz*	24,0		
Wypełnienie pieca w *kg* . . .	19,1	19,6	19,2
Czas półkoksowania w *min* . .	48	49	48
Czas przebywania gazów i par w piecu w *sek*	17	15	14
Bilans ogólny.			
Półkoks . . . . %	77,2	75,9	75,3
Smoła bezwodna i bez pyłu . „	6,7	7,0	6,5
Pył w smole (przeliczony na wagę węgla) . . . . . . „	0,3	0,3	0,3
Woda pogazowa . . . . . . „	9,3	9,4	9,6
Gaz . . . . „	4,5	5,5	6,2
Benzyny . . . . „	0,3	0,3	0,3
Straty . . . . „	1,7	1,6	1,8
Wyniki badania smoły.			
Ciężary właściwe smoły bezwodnej w 25^0	1,084	1,105	1,110
Próbna dystylacja:			
frakcja do 170^0 . . . . . %	4,11	4,36	3,92
170^0 — 220^0 . . . . . „	10,46	9,70	10,00
220^0 — 300^0 . . . . . „	22,90	21,78	21,08
300^0 — 330^0 . . . . . „	10,00	10,99	9,02
Pak . . . . „	51,86	52,77	55,49
Straty . . . . „	0,67	0,40	0,49
Ilości wagowe poszczególnych frakcyj smoły z tonny węgla w *kg*			
frakcja do 170^0 . . . . . „	2,8	3,1	2,5
170^0 — 220^0 . . . . . „	7,0	6,8	6,5
220^0 — 300^0 . . . . . „	15,3	15,3	13,7
300^0 — 330^0 . . . . . „	6,7	7,7	5,9
Pak . . . . „	34,7	36,9	36,0
Straty . . . . „	0,5	0,2	0,4
Ogólna ilość smoły bezwodnej z tonny węgla w . . . *kg*	67,0	70,0	65,0
Ciężary właściwe poszczególnych frakcyj:			
frakcja do 170^0 w 15^0	0,838	0,854	0,873
170^0 — 220^0 „	0,925	0,934	0,938
220^0 — 300^0 „	1,002	1,007	1,012
300^0 — 330^0 w 25^0	1,033	1,043	1,051
Punkt mięknięcia paku	84^0	87^0	95^0
Wyniki badania gazu.			
Gęstość gazu (pow. = 1)	0,783	0,738	0,725
Ciepło spalania w . . . . *Kal/m³*	8575	8345	8045
Ogólna ilość otrzymanego suchego gazu w 0^0 i 760 *mm* z jednej tonny węgla w *m³*	48	60,5	69
Skład gazu:			
$CO_2 + H_2S$ . . . . . . %	13,8	14,0	14,2
C_mH_n . . . . „	6,6	6,2	6,6
O_2 . . . . „	0,2	0,2	0,2
CO . . . . „	9,0	10,0	10,6
H_2 . . . . „	20,2	21,4	22,6
CH_4 i homol. . . . . . . „	47,4	44,2	42,6
N_2 . . . . „	2,8	4,0	3,2
Skład gazu w *m³* z tonny węgla:			
$CO_2 + H_2S$ . . . . . . *m³*	6,60	8,50	9,80
C_mH_n . . . . „	3,20	3,80	4,60
CO . . . . „	4,30	6,00	7,30
H_2 . . . . „	9,70	13,00	15,60
CH_4 i homol. . . . . . . „	22,80	26,70	29,40

przypuszczalnie przypisać błędom doświadczalnym. Woda pogazowa dla temperatur 525^0 i 550^0 mniej więcej jednakowa 9,2% i 9,3% wzrasta do 9,9% dla 575^0. Ilość gazu z 4,0% dla 525^0 wzrasta do 4,6% dla 550^0 i do 6,5% dla 575^0; dla benzyn wreszcie wahania w wydajnościach, wynoszących 0,3%, 0,33% i 0,36% dla temperatur 525^0, 550^0 i 575^0 należy również przypisać błędom doświadczalnym.

Co do ilości pyłu znajdowanego w smole, to zależy ona od dwóch czynników (pomijając stopień rozdrobnienia węgla); 1) od prędkości gazu uchodzącego z przyrządu (a więc i od jego ilości); im bowiem większa będzie ilość wydzielającego się gazu z tem większą prędkością będzie on opuszczał przyrząd, porywając znaczniejsze ilości pyłu i 2) od tego, czy unoszony z gazem pył będzie osiadał w przewodzie odprowadzającym gazy z pieca, czy też dopiero w dalszych częściach aparatury. W ilościach pyłu wykrywanego w smole niema żadnej ścisłej regularności, stwierdzono bowiem, że w tych przypadkach, kiedy pomimo znacznej prędkości uchodzących z pieca gazów ilość pyłu w smole była niewielka, to wówczas ilość pyłu osadzonego w przewodzie odprowadzającym była zawsze znaczna.

Przechodząc z kolei do wyników badania smół, otrzymanych w powyższej serji doświadczeń, widać, że dla jednakowych zawsze prędkości ładowania i jednakowych czasów półkoksowania w miarę wzrostu temperatury dystylacji węgla uzyskiwana zeń smoła wykazuje coraz to wyższe ciężary właściwe zarówno samej smoły jak i odpowiednich frakcyj, zmieniają się też ilości oraz punkty mięknięcia paku. Tak więc dla średniego czasu półkoksowania 70 minut przy prędkości ładowania 9 *kg/godz* ciężar właściwy smoły bezwodnej otrzymywanej podczas dystylacji węgla w 525^0 wynosi 1,067, dla smoły zaś otrzymywanej w 550^0 ciężar ten wynosi już 1,094 i wreszcie dla smoły otrzymywanej w 575^0 ciężar właściwy wynosi 1,115. (Ciężary właściwe oznaczano w 25^0). Również odpowiednio wzrastają ciężary właściwe jednakowych frakcyj otrzymywanych podczas próbnego rozfrakcjonowania poszczególnych smół. A więc dla frakcyj do 170^0 ciężar właściwy wzrasta z 0,857 (ze smoły otrzymanej w 525^0) na 0,861 (ze smoły otrzymywanej w 550^0) i na 0,870 (dla smoły otrzymywanej w 575^0). Dla frakcyj od 170^0 — 220^0 ciężary właściwe wzrastają z 0,928 na 0,936 i 0,941. Dla frakcyj od 220^0—300^0 ciężary właściwe wzrastają z 1,003 na 1,007 i na 1,015. Wreszcie dla frakcyj 300^0 — 330^0 wzrost ten wynosi z 1,034 na 1,046 i 1,056. (Dla pierwszych trzech frakcyj ciężary właściwe oznaczano w 15^0, dla ostatniej zaś w temperaturze 25^0).

Ilości procentowe paku otrzymywanego z

poszczególnych smół po oddystylowaniu z nich wszystkich olejów wrzących do 330° wzrastają z 47,1% (dla smoły otrzymanej w 525°) na 51,2% i 53,8% (dla smół otrzymanych w 550° i 575°). Punkty mięknięcia tych paków wzrastają z 83° na 88° i 94°.

Badania smół, otrzymanych podczas średniego czasu półkoksowania 36 minut przy prędkości ładowania 16 *kg/godz*, wykazuje zmiany podobne do poprzednich, a mianowicie: ciężar właściwy smoły otrzymanej w 525° wzrasta z 1,080 na 1,085 dla smoły otrzymanej w 550° i na 1,108 dla smoły otrzymanej w 575°. Dla frakcyj wrzących do 170° ciężary właściwe wzrastają z 0,832 na 0,840 i 0,858, dla frakcyj 170° — 220° ciężary te wynoszą 0,919, 0,929 i 0,941, dla frakcyj 220° — 300° odpowiednio wzrastają z 0,991 na 0,996 i 1,102, wreszcie dla frakcyj 300° — 330° wzrost ciężarów właściwych odbywa się z 1,032 na 1,046 i na 1,053. Podobnie jak poprzednio ciężary właściwe trzech pierwszych frakcyj oznaczano w 15°, ciężary właściwe smół oraz ostatnich frakcyj oznaczano w 25°.

Ilość procentowa paku, otrzymanego z poszczególnych smół wykazuje wzrost nieregularny, a mianowicie: dla smół otrzymanych w temperaturach dystylacji węgla 525° i 550° prawie jednakowe 51,1% i 50,9% a dla smoły otrzymanej w 575° wzrasta do 54,5%. Odpowiadające im punkty mięknięcia wzrastają z 79° na 86° i 91°.

Rozpatrując wreszcie zawarte w tejże tablicy III-ciej wyniki badania gazów, otrzymanych z węgla podczas jego dystylacji w różnych temperaturach 525° — 575°, lecz dla jednakowych prędkości ładowania i czasów półkoksowania, widać, że ich gęstości i ciepła spalania maleją.

Istotnie dla średniego czasu półkoksowania 70 minut przy prędkości ładowania 9 *kg/godz*, gęstość gazu otrzymanego podczas dystylacji węgla w 525° wynosi 0,797, dla gazów zaś otrzymanych w temperaturach 550° i 575° — maleje na 0,767 i 0,748. Również i ciepło spalania z liczby 8745 Kal/m^3 dla gazu otrzymanego w temperat rze 525° maleje na 8525 i 7645 Kal/m^3 dla gazów otrzymanych w 550° i 575°, co oczywiście uzależnione jest od wzrastającej ilości wydzielającego się wodoru i tlenku węgla oraz od zmniejszających się ilości C_mH_n i CH_4 i homologów.

Ogólna zaś ilość gazu, wzrastając z 49 na 60 i 71 m^3 z tonny węgla, wykazuje następujące zmiany w procentowych ilościach poszczególnych składników[11]): CO_2 nieznacznie wzrasta z 14,8% na 15,4% i 15,6%, C_mH_n maleje z 7,0% na 6,6% i 6,3%, CO wzrasta z 8,0% na 8,3% i 8,6%, H_2 wzrasta z 14,6% na 18,0% i 19,2%, CH_4 i homologi maleją z 52,5% na 47,0% i 45,4%.

Dla średniego czasu półkoksowania 36 minut przy prędkości ładowania 16 *kg/godz*, gęstości gazów, otrzymanych w 525° w 550° i 575° maleją z 0,820 na 0,793 i 0,754, a ciepło spalania z 8955 na 8680 i 8540 Kal/m^3.

Ogólna ilość gazu, wzrastając z 40,5 na 48 i 71 m^3 z tonny węgla oddystylowywanego w odpowiednich temperaturach 525°, 550° i 575°, zachowuje mniej więcej ten sam porządek, co poprzednio, w zmianach procentowej ilości składników, a więc: CO_2 z 15,6% maleje na 14,6% i wzrasta na 15,0%, C_mH_n maleje z 7,4% na 6,8% i 6,8%, CO wzrasta z 9,0% na 9,8% i 10,4%, H_2 wzrasta z 14,6% na 17,6% i 20,6%, CH_4 i homologi maleją z 50,2% na 49,2% i 45,6%.

Naogół zmiany w procentowych ilościach poszczególnych składników w miarę wzrastania temperatury dystylacji dla tych samych czasów półkoksowania przy tej samej prędkości ładowania, winny być, jak to wskazują dane literatury półkoksowniczej[12]), następujące: $CO_2 + H_2S$ winno zachowywać się na tym samym poziomie lub nieznacznie maleć (CO_2 wzrasta, lecz H_2S maleje), C_mH_n — maleje, CO — wzrasta, H_2 — wzrasta, CH_4 i homologi maleją.

Gazy otrzymane więc w pierwszej serji doświadczeń wykazują niezgodność z powyższym jedynie tylko dla $CO_2 + H_2S$ i tylko w przypadku średniego czasu półkoksowania 70 minut przy prędkości ładowania 9 *kg/godz*.

Rozpatrując podobnie, zawarte w tablicy IV, V i VI wyniki dystylacyj, wykonanych w różnych temperaturach, lecz dla jednakowych czasów półkoksowania i jednakowych prędkości ładowania, należy również stwierdzić mniej więcej identyczny, do poprzedniego, wpływ temperatury dystylacji na wydajność oraz jakość otrzymywanych produktów.

Tak więc wydajności półkoksu maleją, co do wydajności smoły dla doświadczeń w tablicy IV można przyjąć, że w granicach błędu doświadczalnego utrzymują się na jednakowym poziomie, natomiast dla doświadczeń w tablicach V i VI wydajność smoły wykazuje tendencje do osiągania maksymum w 550°, wydajności wody pogazowej i gazu wzrastają w miarę wzrostu temperatury dystylacji.

[11]) Badania otrzymywanych gazów podystylacyjnych wykazują w nich stałą mniej więcej ilość O_2, która pochodzi z powietrza zassanego prawdopodobnie poza piecem przez ewentualne nieznaczne nieszczelności w dalszych częściach aparatury kondensacyjnej. Oprócz powyższego tlenu, nieznaczna jego część mogła być również wprowadzona z węglem do pieca przez wsyp. Tlen tej części powietrza uległ prawdopodobnie w piecu połączeniu z węglem lub wodorem pozostawiając pewną ilość niezmienionego azotu. Dlatego też wykazane w gazach ilości N_2 są nie ścisłe i pochodzą nie tylko z węgla lecz i z powietrza. Dokładnego zaś obliczenia jego ilości nie można wykonać, gdyż nieznana jest ilość powietrza wprowadzonego z węglem do pieca i przeto przy omawianiu wyników ilości O_2 i N_2 pomijamy.

[12]) H. Trutnowsky. Schwelgas. 1927. Halle (Saale).

Ciężary właściwe smół, otrzymanych w doświadczeniach z tablic IV, V i VI oraz odpowiednich ich frakcyj, ilości procentowe paku oraz punkty ich mięknięcia stale wzrastają dla jednakowych czasów półkoksowania przy jednakowych prędkościach ładowania w miarę wzrostu temperatury dystylacji węgla. Wreszcie gęstości gazów oraz ich ciepła spalania stale maleją, a procentowe zmiany poszczególnych składników wykazują prawie ten sam porządek zmian, jak w serji pierwszej doświadczeń z tablicy III.

Na zakończenie powyższego rozdziału należy zaznaczyć, że omówione powyżej zmiany zarówno w wydajnościach jak i w jakościach poszczególnych produktów dystylacji w zależności od temperatur zgadzają się prawie zupełnie co do charakteru zmienności liczb ze zmianami wykazanemi przez Fritsche[13]) i Broche[14]) w ich badaniach z gramowemi ilościami węgla, wykonanych w retorcie Fischera.

Wpływ czasu półkoksowania węgla na wydajność oraz jakość poszczególnych produktów.

Jeśli wyniki dystylacyj zawarte w powyższych tablicach III i IV przedstawić w sposób odmienny, grupując razem doświadczenia wykonane w jednakowych temperaturach i przy mniej więcej jednakowem wypełnieniu, a więc i powierzchni grzejnej, lecz z różnemi czasami półkoksowania i różnemi prędkościami ładowania w jednostce czasu, wówczas, jak to widać z poniższych tablic VII i IX, wydajności poszczególnych produktów dystylacji w miarę zmniejszania czasu półkoksowania dla jednakowych temperatur zmieniają się następująco: ilości półkoksu i gazu maleją, ilości smoły i wody pogazowej wzrastają.

Rozpatrując wyniki zgrupowane w tablicy VII-ej widać, że przy skróceniu czasu półkoksowania z 70 *min* na 36 *min*, przez zwiększenie prędkości ładowania z 9 *kg/godz* na 16 *kg/godz*, ilości półkoksu dla temperatury 525⁰ maleją z 78,6% na 77,8%, ilości gazu z 4,7% maleją na 4,0% co w metrach sześciennych wyraża się liczbami 49 i 40,5 m^3 z jednej tonny węgla. Zmniejszenie ilości benzyn z 0,33% na 0,30% można przypisać błędom doświadczalnym. Natomiast ilości smoły wzrastają z 6,1% na 7,1% a ilości wody pogazowej z 8,5% wzrastają na 9,2%.

Podobnie rzecz się ma i dla temperatury 550⁰, dla której, przy zmniejszeniu czasu półkoksowania, jak poprzednio z 70 na 36 *min*, ilości półkoksu z 77,0% maleją na 76,8%, ilości gazu z 5,6% maleją na 4,6% co w m^3 wyraża się liczbami z 60 m^3 na 48 m^3 z jednej tonny węgla, ilości benzyn pozostają bez zmian 0,35%, natomiast ilości smoły wzrastają z 6,4% na 7,3% a ilości wody z 9,0% na 9,2%.

Wreszcie dla temperatury dystylacji 575⁰ przy czasie półkoksowania zmniejszonym, jak poprzednio z 70 na 36 *min*, ilości półkoksu maleją z 75,0% na 74,5%, ilości gazu są w obu doświadczeniach jednakowe 6,5%, co prawdopodobnie spowodowane było pewnem zakłóceniem biegu dystylacji, zmniejszenie ilości benzyn z 0,38% na 0,36% można przypisać błędom doświadczalnym, natomiast ilości smoły wzrastają z 6,3% na 7,2%, a ilości wody pogazowej z 9,7% wzrastają na 9,9%.

Przechodząc z kolei do wyników badania smół. otrzymanych podczas dystylacji węgla w jednakowych zawsze temperaturach, lecz dla różnych czasów półkoksowania i różnych prędkości ładowania, widać, że w miarę wzrostu tych ostatnich, a więc skrócenia czasu półkoksowania, uzyskiwane smoły wykazują naogół niższe ciężary właściwe zarówno samych smół, jak i odpowiednich frakcyj i coraz to niższe punkty mięknięcia paku. Natomiast ilości procentowe paku, pozostającego po oddystylowaniu olejów ciekłych, dla smół, otrzymanych w tych samych temperaturach, wzrastają.

Istotnie rozpatrując wyniki zawarte w tablicy VII widać, że przy skróceniu czasu półkoksowania z 70 na 36 *min*, dzięki zwiększeniu prędkości ładowania z 9 na 16 *kg/godz*, przy tem samem wypełnieniu pieca ok. 10 *kg*, wzrasta tylko ciężar właściwy smół, otrzymanych z węgla w 525⁰, z 1,067 na 1,080. Natomiast ciężary właściwe poszczególnych frakcyj maleją, a mianowicie — dla frakcyj do 170⁰ z 0,857 na 0,832, dla frakcyj 170⁰—220⁰ maleją z 0,928 na 0,919, dla 220⁰ — 300⁰ — z 1,003 na 0,991, wreszcie dla frakcyj 300⁰ — 330⁰ spadek jest nieznaczny z 1,034 na 1,032.

Dla smół otrzymanych w temperaturach 550⁰ i 575⁰ ciężary właściwe maleją w miarę zmniejszania się czasu półkoksowania, a mianowicie: z 1,094 na 1,085 dla smoły otrzymanej w 550⁰ i z 1,115 na 1,108 dla smoły otrzymanej w 575⁰. Ciężary właściwe poszczególnych frakcyj smół, otrzymanych w 550⁰, podobnie jak, poprzednio, nieznacznie maleją, a więc dla frakcyj do 170⁰ z 0,861 na 0,840 dla frakcyj 170⁰—220⁰, — z 0,936 na 0,929, dla frakcyj 220⁰ — 300⁰ — z 1,007 na 0,996, natomiast dla frakcyj 300⁰ — 330⁰ wykazują jednakowe ciężary właściwe — 1,046.

To samo dotyczy poszczególnych jednakowych frakcyj smół otrzymanych z węgla w 575⁰. Dla frakcyj do 170⁰ ciężary właściwe maleją z 0,870 na 0,858, dla frakcyj 170⁰—220⁰ z 0,941 na 0,938, dla frakcyj 220⁰ —

[13]) Fritsche. Brennstoff-Chem. 3. 4 — 10, 18 — 25 (1922).

[14]) H. Broche. Brennstoff-Chem. 5. 22 (1924).

TABLICA VII.

Ilość obrotów pieca	1 obr/*min*	2 obr/*min*	1 obr/*min*	2 obr/*min*	1 obr/*min*	2 obr/*min*	3 obr/*min*
Temperatura półkoksowania	525^0		550^0		575^0		510^0 [1])
Prędkość ładowania węgla w . . . *kg/godz*	9	16	9	16	9	16	26
Wypełnienie pieca w . . . . . . *kg*	10,6	9,5	10,8	9,8	10,4	10,1	9,6
Czas półkoksowania w . . . . . *min*	70	35	71	36	68	37	22
Czas przebywania gazów i par w piecu w . *sek*	56	33	49	30	43	24	23
Bilans ogólny.							
Półkoks . . . . %	78,6	77,8	77,0	76,8	75,0	74,5	78,3
Smoła bezwodna i bez pyłu . . . . . %	6,1	7,1	6,4	7,3	6,3	7,2	7,3
Pył w smole . . . . %	0,1	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3	0,2
Woda pogazowa . . . . %	8,5	9,2	9,0	9,3	9,7	9,9	8,6
Gaz . . . . %	4,7	4,0	5,6	4,6	6,5	6,5	3,4
Benzyny . . . . %	0,3	0,3	0,35	0,35	0,4	0,36	0,27
Straty . . . . %	1,7	1,3	1,35	1,45	1,80	1,24	1,93
Wyniki badania smoły.							
Ciężar właściwy smoły bezwodnej w 25^0	1,067	1,080	1,094	1,085	1,115	1,108	1,082
Próbna dystylacja							
frakcja do 170^0 w. . . . . . %	4,92	3,04	4,80	5,60	4,27	4,76	3,44
170^0 — 220^0 . . . . . . „	11,70	9,32	11,34	10,88	9,80	10,96	9,66
220^0 — 300^0 . . . . . . „	24,09	25,19	19,26	21,27	20,48	18,75	19,74
300^0 — 330^0 . . . . . . „	11,70	10,93	12,70	10,94	10,97	10,38	10,22
Pak . . . . „	47,09	51,05	51,22	50,87	53,78	54,52	56,13
Straty . . . . „	0,50	0,47	0,68	0,44	0,70	0,63	0,81
Ilość wagowa poszczególnych frakcyj smoły							
w *kg* z tonny węgla do 170^0.	3,0	2,2	3,1	4,1	2,7	3,4	2,5
170^0 — 220^0	7,1	6,6	7,3	7,9	6,2	7,9	7,1
220^0 — 300^0	14,7	17,9	12,3	15,5	12,9	13,5	14,4
300^0 — 330^0	7,1	7,8	8,1	8,0	6,9	7,5	7,5
Pak	28,7	36,2	32,8	37,1	33,9	39,2	41,0
Straty	0,4	0,3	0,4	0,4	0,4	0,5	0,5
Ogólne ilości smoły z tonny węgla w . . . *kg*	61,0	71,0	64,0	73,0	63,0	72,0	73,0
Ciężary właściwe poszczególnych frakcyj							
do 170^0 w 15^0	0,857	0,832	0,861	0,840	0,870	0,858	0,825
170^0 — 220^0 „	0,928	0,919	0,936	0,929	0,941	0,938	0,916
220^0 — 300^0 „	1,003	0,991	1,007	0,996	1,015	1,012	0,987
300^0 — 330^0 w 25^0	1,034	1,032	1,046	1,046	1,056	1,053	1,024
Punkt mięknięcia paku	83^0	79^0	88^0	86^0	94^0	91^0	78^0
Wyniki badania gazu.							
Gęstość gazu (pow. = 1)	0,797	0,820	0,767	0,793	0,748	0,754	0,817
Ciepło spalania w . . . . *Kal/m³*	8745	8955	8525	8680	7645	8540	8210
Ogólna ilość otrzymanego gazu suchego w 0^0 i 760 *mm* z tonny węgla w. . . . *m³*	49	40,5	60	48	71	71	35
Skład gazu . . . . %							
$CO_2 + H_2S$ . . . . „	14,8	15,6	15,4	14,6	15,6	15,0	16,4
C_mH_n . . . . „	7,0	7,4	6,6	6,8	6,3	6,8	6,8
O_2 . . . . „	0,4	0,4	0,3	0,2	0,3	0,2	0,4
CO . . . . „	8,0	9,0	8,3	9,8	8,6	10,4	11,4
H_2 . . . . „	14,6	14,6	18,0	17,6	19,2	20,6	18,0
CH_4 i homol. . . . . „	52,5	50,2	47,0	49,2	45,4	45,6	45,0
N_2 . . . . „	2,7	2,8	4,4	1,8	4,6	1,4	2,0
Skład gazu w m^3 z tonny węgla							
$CO_2 + H_2S$ . . . . *m³*	7,3	6,3	9,2	7,0	11,1	10,7	5,7
C_mH_n . . . . „	3,4	3,0	4,0	3,3	4,5	4,8	2,4
CO . . . . „	3,9	3,7	5,0	4,7	6,1	7,4	4,0
H_2 . . . . „	7,2	5,9	10,8	8,4	13,6	14,6	6,3
CH_4 i homol. . . . . „	25,8	20,3	28,2	23,6	32,2	32,4	15,8

[1]) Temperatura samorzutnie ustalona.

300° — z 1,015 na 1,012 i dla frakcyj 300° — 330° — z 1,056 na 1,053.

Jeśli obliczyć różnice między ciężarami właściwemi poszczególnych jednakowych frakcyj dla smół, otrzymanych w jednakowych temperaturach lecz w różnych czasach półkoksowania wówczas, jak to widać z poniższej tablicy, okazuje się, że różnice te maleją zarówno w miarę coraz wyższych temperatur otrzymania smoły, (a więc dla frakcyj do 170° różnice te maleją z 0,025 poprzez 0,021 na 0,012, dla frakcyj 170° — 220° — z 0,009 na 0,007 i 0,003 i t. d.), jak i w miarę coraz wyższych temperatur poszczególnych frakcyj, a więc z 0,025 dla frakcyi do 170° na 0,002 dla frakcyj 300° — 330° i t. d. co uwidocznia poniższa tablica VIII.

TABLICA VIII.

Temper. otrzymania smół	525°	550°	575°
Czasy półkoksowania . .	70 i 36	70 i 36	70 i 36
Różnice między c. wł. poszczególnych jednakowych frakcyj:			
do 170° . . .	0,025	0,021	0,012
170° — 220° . . .	0,009	0,007	0,003
220° — 300° . . .	0,012	0,011	0,003
300° — 330° . . .	0,002	0,000	0,003

Procentowe ilości paku dla smół, otrzymanych w temperaturze 550°, wykazują spadek z 51,2% na 50,9%, dla smół zaś z dystylacji w 525° i 575° procentowe ilości paku wzrastają z 47,1% na 51,1% i z 53,8% na 54,5%.

Punkty mięknięcia paku maleją z 83° na 79° dla smół, otrzymanych w 525°, z 88° na 86° dla smół, otrzymanych z węgla w 550° i z 94° na 91° dla smół, otrzymanych z węgla w 575°.

Rozpatrując zawarte również w tablicy VII wyniki badania gazów, otrzymanych podczas dystylacji węgla w jednakowych temperaturach, lecz w różnych czasach półkoksowania i przy różnych prędkościach ładowania, widać, że w miarę wzrostu tych prędkości oraz spadku czasu półkoksowania wydystylowujący gaz posiada coraz to wyższe gęstości i ciepła spalania.

Istotnie w miarę zmniejszania czasu półkoksowania z 70 na 36 *min* gęstości gazów, otrzymanych w temperaturze 525° wzrastają z 0,797 na 0,820, ciepło zaś spalania z 8745 wzrasta na 8955 *Kal/m*³.

Ogólne ilości gazu z tonny węgla, malejąc z 49 na 40,5 *m*³, wykazują następujące zmiany w procentowych ilościach poszczególnych składników: CO_2 wzrasta z 14,8% na 15,6%, C_mH_n — wzrasta z 7,0% na 7,4%, CO wzrasta z 8,0% na 9,0% H_2 — utrzymuje się na jednakowym poziomie 14,6%, CH_4 i homologi maleją z 52,5% na 50,2%.

Dla gazów, otrzymanych w temperaturze 550°, gęstość wzrasta z 0,767 na 0,793, ciepło zaś spalania z 8525 na 8680 *Kal/m*³.

Ogólna ilość gazu, malejąc z 60 na 48 *m*³ z tonny węgla, wykazuje w procentowych ilościach składników zmiany mniej więcej podobne do poprzednich, a więc: dla CO_2 zamiast wzrostu wykazuje spadek z 15,4% na 14,6%, C_mH_n wzrasta z 6,6% na 6,8%, CO — wzrasta z 8,3% na 9,8%, dla H_2 — następuje spadek z 18,0% na 17,6%, CH_4 i homologi wzrastają z 47,0% na 49,2%.

Wreszcie dla temperatur 575° otrzymane gazy wykazują wzrost gęstości z 0,748 na 0,754, a ciepło spalania z 7645 na 8540 *Kal/m*³ Ogólna ilość gazu nie ulega zmianie i wynosi po 71 *m*³ z tonny węgla co prawdopodobnie spowodowane było pewnym zakłóceniem biegu pieca. Jeśli chodzi o procentowe zmiany w ilościach składników to są one następujące: CO_2 spada z 15,6% na 15,0%, C_mH_n wzrasta z 6,3% na 6,8%, CO — wzrasta z 8,6% na 10,4%, H_2 nieco wzrasta z 19,2% na 20,6%, CH_4 i homologi prawie na jednym poziomie 45,4 i 45,6%.

Z badań w urządzeniach perjodycznych[15]), wynika, że w miarę zmniejszania czasu półkoksowania węgla, lecz zawsze w tej samej temperaturze, ogólna ilość otrzymywanego gazu maleje i wykazuje następujące zmiany w procentowych ilościach poszczególnych składników, a więc CO_2+H_2S nieco wzrasta, C_mH_n — nieco wzrasta, CO — maleje, H_2 — maleje, CH_4 i homologi nieco wzrastają.

Jak widać z tablicy VII składniki gazów, otrzymanych w granicach 525° — 575°, niezupełnie zgadzają się, do co charakteru zmienności liczb, ze zmianami podanemi przez Trutnovsky'ego.

Podobnie do wyżej omówionego, przejawia się wpływ czasu półkoksowania na wydajność oraz jakość produktów dystylacji również dla wyników doświadczeń zgrupowanych w tablicy IX, składającej się z odmiennie uszeregowanych doświadczeń tablicy IV.

Maksymalne prędkości ładowania i najkrótsze czasy półkoksowania.

W tablicy III, IV i V zawarte są pozatem wyniki doświadczeń, wykonanych w różnych samorzutnie ustalonych temperaturach 510°, 465° i 490° przy wypełnieniach 10, 12 i 13,5 *kg* z prędkościami ładowania 26; 38,5; 33,8 *kg/godz* i czasami półkoksowania 22, 18 i 23 minuty.

W doświadczeniach tych pomimo wysiłków z naszej strony dostarczenia największych ilości ciepła, temperatury dystylacyj nie mogły osiągnąć granic pożądanych 525° — 575° i samorzutnie ustaliły się na wyżej podanych wysokościach.

[15]) H. Trutnovsky. Schwelgas. 1927. Halle (Saale)

TABLICA IX.

Ilość obrotów pieca	1 obr/*min*	2 obr/*min*	1 obr/*min*	2 obr/*min*	1 obr/*min*	2 obr/*min*	3 obr/*min*
Temperatura półkoksowania	525°		550°		575°		465° 1)
Prędkość ładowania węgla w . . . *kg/godz*	12,5	22,7	12,5	22,7	12,5	22,7	38,5
Wypełnienie pieca w . . . *kg*	12,3	12,0	12,3	12,1	12,1	12,0	11,6
Czas półkoksowania w . . . *min*	59	32	59	32	58	31	18
Czas przebywania gazów i par w piecu w *sek*	39	22	34	20	32	17	20
Bilans ogólny.							
Półkoks . . . %	78,0	77,8	76,4	76,4	75,2	75,2	86,4
Smoła bezwodna i bez pyłu . . . ,,	6,8	7,3	6,8	7,3	6,7	7,0	3,1
Pył w smole (przeliczony na wagę węgla) . ,,	0,1	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,1
Woda pogazowa . . . ,,	8,9	9,1	9,3	9,3	9,5	9,8	7,7
Gaz . . . ,,	4,6	4,0	5,6	4,9	6,2	5,6	1,7
Benzyny . . . ,,	0,3	0,3	0,3	0,3	0,35	0,3	0,2
Straty . . . ,,	1,3	1,3	1,4	1,6	1,75	1,9	0,8
Wyniki badania smoły.							
Ciężar wł. smoły bezwodn. w 25° . . .	1,067	1,080	1.090	1,085	1,115	1,106	1,059
Próbna dystylacja:							
frakcja do 170° w . . . %	4,25	4,56	5,42	4,28	4,59	4,68	5,21
170° — 220° . . . ,,	11,31	9,67	10,75	9,54	10,26	10,60	8,85
220° — 300° . . . ,,	25,32	20,90	21,79	20,16	20,33	20,34	23,33
300° — 330° . . . ,,	9,70	10,40	11,44	11,00	10,36	8,60	10,89
Pak . . . ,,	49,12	54,07	50,00	54,33	54,15	54,91	50,89
Straty . . . ,,	0,30	0,40	0,60	0,69	0,32	0,87	0,83
Ilości wagowe poszczególnych frakcyj w *kg* z tonny węgla							
frakcja do 170° w . . . *kg*	2,9	3,3	3,7	3,1	3,1	3,3	1,6
170° — 220° . . . ,,	7,7	7,1	7,3	7,0	6,9	7,4	2,7
220° — 300° . . . ,,	17,2	15,3	14,8	14,7	13,6	14,2	7.2
300° — 330° . . . ,,	6,6	7,6	7,8	8,0	6,9	6,0	3,4
Pak . . . ,,	33,4	39,5	34,0	39,7	36,3	38,4	15,8
Straty . . . ,,	0,2	0,2	0,4	0,5	0,2	0,7	0,3
Ogólna ilość smoły bezwod. z tonny węgla w . . . ,,	68,0	73,0	68,0	73,0	67,0	70,0	31,0
Ciężary wł. poszczególnych frakcyj							
do 170° w 15° . . .	0,861	0,838	0,852	0,847	0,873	0,852	0,820
170° — 220° ,, . . .	0,929	0,921	0,936	0,928	0,944	0,942	0,905
220° — 300° ,, . . .	1,001	0,991	1,007	0,997	1,016	1,010	0,979
300° — 330° w 25° . . .	1,033	1,036	1,044	1,041	1,053	1,051	1,015
Punkt mięknięcia paku . . .	83°	79°	87°	87°	94°	92°	74°
Wyniki badania gazu.							
Gęstość gazu (pow. = 1) . . .	0,815	0,773	0,773	0,755	0,748	0,756	0,897
Ciepło spalania w . . . *Kal/m³*	8975	8860	8700	8700	8025	8450	6000
Ogólna ilość otrzymanego gazu suchego w 0° i 760 *mm* z tonny węgla w . . . *m³*	47	43	59	54	68	61	16,5
Skład gazu:							
$CO_2 + H_2S$ . . . %	14,4	14,2	14,4	15,0	14,4	14,0	28,2
C_mH_n . . . ,,	7,0	6,4	6,8	6,2	6,6	6,0	7,0
O_2 . . . ,,	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,4
CO . . . ,,	8,2	9,6	8,8	10,2	9,2	11,6	9,4
H_2 . . . ,,	13,8	19,6	16,6	19,8	20,0	24,6	4,6
CH_4 i homol. . . . ,,	52,8	46,8	48,8	46,0	45,0	40,6	44,6
N_2 . . . ,,	3,6	3,2	4,4	2,6	4,6	3,0	5,8
Skład gazu w m^3 z tonny węgla . . . m^3							
$CO_2 + H_2S$ . . . ,,	6,8	6,1	8,5	8,1	9,8	8,5	4,6
C_mH_n . . . ,,	3,3	2,8	4,0	3,4	4,5	3,7	1,2
CO . . . ,,	3,9	4,1	5,2	5,5	6,3	7,1	1,5
H_2 . . . ,,	6,4	8,4	9,8	10,7	13,6	15,0	0,8
CH_4 i homol. . . . ,,	24,8	20,1	28,8	24,8	30,6	24,8	7,3

1) Temperatura samorzutnie ustalona.

Wynika stąd, że zwiększanie prędkości ładowania węgla w jednostce czasu, przy stałej powierzchni grzejnej (wypełnieniu) i stałej temperaturze dystylacji, oraz związane z tem zmniejszanie czasu półkoksowania i czasu przebywania wydzielających się gazów i par dystylatów, nie może zachodzić nieograniczenie.

Granicą będzie tu ilość ciepła, jaką powierzchnia grzejna, przez którą przechodzi ładunek pieca, zdolna jest przeprowadzić w jednostce czasu poprzez ściankę przyrządu z gazów spalinowych do węgla. Ta najwyższa ilość ciepła pozwoli na spółkoksowanie na danej powierzchni grzejnej w temperaturach 525° — 575° najwyższej ilości węgla w jednostce czasu, którą określimy mianem maksymalnej prędkości ładowania dla danego wypełnienia. Czas zaś półkoksowania węgla podczas maksymalnej prędkości ładowania dla danego wypełnienia będzie w tych warunkach czasem najkrótszym półkoksowania.

Jak wynika z tablic III, IV i V dla temperatur optymalnych 525° — 575°, nie udało się określić praktycznie, ani maksymalnych prędkości ładowania, ani najkrótszych czasów półkoksowania, gdyż na danej instalacji wymagałoby to bardzo znacznego zapasu różnej średnicy kół pasowych, tworzących przekładnię (patrz opis pieca) i ciągłych jej zmian celem umożliwienia stopniowej zmiany obrotów pieca, z któremi ściśle związana jest prędkość ładowania w jednostce czasu oraz wypełnienie.

Ponieważ w ścisłym związku z najkrótszym czasem półkoksowania pozostaje również najkrótszy czas przebywania gazów i par dystylatów, wydzielających się z węgla w danej temperaturze, przeto wydajności poszczególnych produktów, a w pierwszym rzędzie produktów ciekłych (smoły), otrzymane w warunkach maksymalnych prędkości ładowania 26,0; 38,5 i 33,8 *kg/godz* i najkrótszych czasów półkoksowania 22, 18 i 23 *min* dla poszczególnych wypełnień 10, 12 i 13,5 *kg* winny być uważane w pierwszem przybliżeniu za najwyższe, jakie wogóle z danego węgla w tych temperaturach 510°, 465° i 490° udałoby się osiągnąć.

Wpływ wypełnienia pieca na wydajność poszczególnych produktów.

Jak wspomniałem w poprzednim rozdziale, wydajność smoły w warunkach maksymalnych prędkości ładowania i najkrótszego czasu półkoksowania dla danego wypełnienia pieca i temperatury dystylacji winna byłaby być najwyższa czyli teoretyczna (krótki czas przebywania par dystylatów w piecu — najmniejszy rozkład pirogenetyczny). Dla prędkości zaś ładowania niższych od maksymalnych, wydajność smoły winna być coraz mniejsza od wydajności teoretycznej (coraz dłuższy czas przebywania i coraz większy rozkład par dystylatów). Stąd poczęści wynikałoby, że dla dwóch różnych (nie o wiele) wypełnień pieca jednakowe mniej więcej prędkości ładowania powinny dawać w tych samych temperaturach mniej więcej jednakowe wydajności smoły, różne zaś prędkości ładowania powinnyby dawać wydajności smoły różniące się między sobą i wyższe dla większych prędkości ładowania, a więc krótszym czasie przebywania.

W rzeczywistości jednak, rozpatrując zawarte w tablicach III i IV wyniki dwóch seryj doświadczeń dla różnych wypełnień 10 i 12,5 *kg*, daje się zauważyć niezgodność z wyżej powiedzianym, a mianowicie: jak widać z tablicy III-ej dla prędkości ładowania 16,0 *kg/godz* przy wypełnieniu pieca 10 *kg* wydajność smoły w optymalnych temperaturach wynosi mniej więcej 7,2%, natomiast z tablicy IV-ej widać, że dla wypełnienia pieca 12,5 *kg*, taką samą, w optymalnych temperaturach dystylacji, wydajność smoły jak poprzednio w ilości mniej więcej 7,2% daje znacznie większa prędkość ładowania 22,7 *kg/godz* pomimo znacznie skróconego czasu przebywania par i gazów z 30 *sek* w 1-ym przypadku na 20 *sek* w 2-gim przypadku (dla temperatury dystylacji 550°).

Tak więc, pomimo znacznie zwiększonej prędkości ładowania i skróconego czasu przebywania, wydajność smoły wcale się nie polepszyła, a pozostała dla jednakowych temperatur dystylacji na tym samym poziomie. Dowodzi to, że, w miarę zwiększającego się wypełnienia pieca, na wydajność smoły podczas procesu półkoksowania, oprócz temperatury dystylacji i czasu przebywania wydzielających się par i gazów ma wpływ jeszcze jakiś inny czynnik, obniżający tę wydajność.

Celem wykazania wpływu tego czynnika na wydajności poszczególnych produktów dystylacji, wykonano serję doświadczeń przy stale niezmiennej: prędkości ładowania, obrotach pieca i temperaturze dystylacji, zmiennym natomiast wypełnieniu (powierzchni grzejnej). Osiągano to przez zmianę pierścienia, zatrzymującego materjał w piecu, doprowadzając czas półkoksowania do możliwego minimum przy zachowaniu tego samego czasu przebywania par i gazów (dla jednakowych temperatur dystylacji). Wyniki doświadczeń zawarte są w poniższej tablicy X.

Z tablicy III-ej zawierającej serję doświadczeń wykonanych przy wypełnieniu pieca około 10 *kg* widać, że maksymalna w optymalnych temperaturach prędkość ładowania dla powyższego wypełnienia musi być nieco niższa od 26 *kg/godz*. Dlatego też w obecnych doświadczeniach prędkość tę zmniejszono do 23 *kg/godz*, aby stanowiła maksymalną pręd-

TABLICA X.

Ilość obrotów pieca	3 obroty/*min*									
Temperatura półkoksowania	525^0	550^0	575^0	525^0	550^0	575^0	525^0	550^0	575^0 [1]	500^0 [1]
Prędkość ładowania węgla w . . . . *kg/godz*	23,0									
Wypełnienie pieca w . . . . *kg*	10,8	10,8	10,8	8,5	8,5	8,2	5,9	6,1	6,3	2,0
Czas półkoksowania w . . . . *min*	28	28	28	22	22	21	15	16	16	5
Czas przebywania gazów i par w piecu w *sek*	24	22	19	25	21	19	25	23	20	34

[1]) Temperatury samorzutnie ustalone.

Bilans ogólny.

	525^0	550^0	575^0	525^0	550^0	575^0	525^0	550^0	575^0	500^0
Półkoks . . . . %	78,5	77,0	76,1	77,4	75,8	74,6	77,2	75,6	74,5	81,6
Smoła bezwodna i bez pyłu . . . . ,,	7,0	7,1	7,0	7,5	7,7	7,4	7,5	8,3	7,6	6,0
Pył w smole (przeliczony na węgiel) . . ,,	0,3	0,3	0,2	0,3	0,4	0,3	0,3	0,4	0,3	0,2
Woda pogazowa . . . . ,,	8,7	8,9	9,3	8,9	9,4	9,5	9,0	9,1	9,3	7,9
Gaz . . . . ,,	3,4	4,3	5,1	3,7	4,8	6,0	3,8	4,4	6,0	2,8
Benzyny . . . . ,,	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,35	0,34	0,36	0,36	0,3
Straty . . . . ,,	1,8	2,1	2,0	1,9	1,6	1,85	1,86	1,84	1,94	1,2

Wyniki badania smoły.

	525^0	550^0	575^0	525^0	550^0	575^0	525^0	550^0	575^0	500^0
Ciężar wł. smoły bezw. w 26^0	1,074	1,088	1,095	1,086	1,105	1,110	1,096	1,104	1,110	1,079
Próbna dystylacja:										
frakcja do 170^0 w . . . . . . %	4,39	5,10	4,50	4,21	4,40	4,19	4,25	3,40	4,22	4,45
$170^0 - 220^0$ . . . . ,,	10,14	8,66	10,02	9,69	8,51	10,93	8,25	8,37	8,18	8,90
$220^0 - 300^0$ . . . . ,,	21,27	19,35	19,62	19,77	19,37	19,54	19,47	19,55	20,40	19,92
$300^0 - 330^0$ . . . . ,,	10,63	11,36	11,33	10,86	10,17	10,78	12,03	10,02	10,05	11,51
Pak . . . . ,,	52,97	55,15	53,82	54,89	56,95	54,00	55,56	57,88	56,35	54,97
Straty . . . . ,,	0,60	0,38	0,71	0,58	0,60	0,56	0,44	0,78	0,80	0,25
Ilości wagowe poszczególnych frakcyj smoły z tonny węgla w . . . . *kg*										
frakcja do 170^0 . . . . . . ,,	3,1	3,6	3,2	3,2	3,4	3,1	3,2	2,8	3,2	2,7
$170^0 - 220^0$ . . . . ,,	7,1	6,1	7,0	7,3	6,6	8,1	6,2	6,9	6,2	5,3
$220^0 - 300^0$ . . . . ,,	14,9	13,7	13,7	14,6	14,9	14,4	14,6	16,2	15,5	11,9
$300^0 - 330^0$ . . . . ,,	7,4	8.1	7,9	8,2	7,8	8,0	9,0	8,3	7,6	6,9
Pak . . . . ,,	37,1	39,2	37,7	41,2	43,9	39,9	41,7	48,0	42,9	33,0
Straty . . . . ,,	0,4	0,3	0,5	0,5	0,4	0,5	0,3	0,6	0,6	0,2
Ogólna ilość smoły bezwod. z tonny węgla w . . . . *kg*	70,0	71,0	70,0	75,0	77,0	74,0	75,0	83,0	76,0	60,0
Ciężary wł. poszczególnych frakcyj:										
frakcja do 170^0 w 15^0	0,816	0,822	0,832	0,828	0,836	0,843	0,828	0,845	0,850	0,818
$170^0 - 220^0$,, ...	0,910	0,925	0,925	0,919	0,924	0,942	0,921	0,926	0,945	0,910
$220^0 - 300^0$	0,986	0,990	0,995	0,991	0,997	1,010	0,991	0,998	1,005	0,984
$300^0 - 330^0$ w 25^0	1,024	1,031	1,038	1,032	1,041	1,053	1,037	1,041	1,047	1,029
Punkt mięknięcia paku	76^0	81^0	86^0	80^0	87^0	93^0	83^0	89^0	91^0	86^0

Wyniki badania gazu.

	525^0	550^0	575^0	525^0	550^0	575^0	525^0	550^0	575^0	500^0
Gęstość gazu (pow. = 1)	0,836	0,807	0,780	0,834	0,785	0,779	0,792	0,779	0,778	0,838
Ciepło spalania w . . . . *Kal/m³*	8600	8825	8625	8790	8725	8590	8930	8890	8260	7740
Ogólna ilość otrzymanego gazu suchego w 0^0 i 760 *mm* z tonny węgla w . . . . m^3	34	44	53	37	51	60	40	47	63	27
Skład gazu:										
$CO_2 + H_2S$ . . . . %	15,4	14,4	13,8	16,2	14,2	14,0	15,6	15,0	15,8	18,0
C_mH_n . . . . ,,	7,8	7,6	8,2	6,0	6,2	6,4	6,7	6,2	6,0	7,7
O_2 . . . . ,,	0,4	0,3	0,3	0,4	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3
CO . . . . ,,	8,0	8,3	8,3	10,6	11,6	11,0	10,5	11,8	11,8	9,3
H_2 . . . . ,,	15,2	15,6	17,4	13,0	17,6	18,8	18,0	17,4	20,0	24,5
CH_4 i homol. . . . . ,,	49,4	50,4	47,8	50,0	48,2	47,6	47,4	46,4	44,2	37,2
N_2 . . . . ,,	3,8	3,4	4,2	3,8	2,4	2,0	1,6	3,0	2,0	3,0
Skład gazu w m^3 z tonny węgla										
$CO_2 + H_2S$ . . . . m^3	5,2	6,3	7,3	6,0	7,2	8,4	6,2	7,1	10,0	4,9
C_mH_n . . . . ,,	2,6	3,3	4,3	2,2	3,1	3,8	2,7	2,9	3,8	2,1
CO . . . . ,,	2,7	3,6	4,4	3,9	5,7	6,6	4,2	5,5	7,4	2,5
H_2 . . . . ,,	5,2	6,9	9,2	4,8	9,0	11,3	7,2	8,2	12,6	6,6
CH_4 i homol. . . . . ,,	16,8	22,2	25,4	18,5	24,6	28,6	19,0	21,8	27,8	10,0

kość ładowania dla wypełnienia niższego od 10 *kg*. Odpowiadający powyższej prędkości ładowania czas przebywania wydzielających się gazów i par dystylatów, podczas dystylacji w odpowiednich temperaturach, jest mniej więcej taki jak w doświadczeniu z prędkością ładowania 18,7 *kg/godz*, dla wypełnienia pieca 13,5 *kg* (tablicy V), dla którego otrzymano najwyższą wydajność smoły.

Rozpatrując zawarte w tablicy X wyniki dystylacyj, wykonanych dla jednakowych wypełnień, lecz w różnych temperaturach bardzo wyraźnie widać identyczny w ogólnych zarysach z wyżej już omówionym wpływ temperatury dystylacji na wydajność oraz jakość poszczególnych produktów, a więc: ilości półkoksu maleją, ilości smoły utrzymujące się początkowo dla wypełnienia 10,8 *kg* na jednym poziomie dla temperatur 525° — 575°, wykazują następnie dla wypełnień mniejszych tendencje do osiągania maksymum w temperaturze 550°, natomiast ilości wody pogazowej i gazu wzrastają.

Ciężary właściwe zarówno smół jak i poszczególnych jednakowych ich frakcyj oraz punkty mięknięcia paku wzrastają, natomiast ilości procentowe paku wykazują wzrost najwyższy dla smół, otrzymanych w temperaturze 550°.

Gęstości gazu oraz jego ciepła spalania maleją w miarę wzrostu temperatury dystylacji, a procentowe zmiany poszczególnych składników wykazują prawie ten sam porządek zmian, jak w doświadczeniach tablicy III—VI.

Jeśli zawarte w powyższej tablicy X wyniki dystylacyj wykonane dla różnych wypełnień w jednakowych temperaturach, zgrupować wspólnie wówczas okaże się, że w miarę spadku wypełnienia pieca czas przebywania wydzielających się z węgla gazów i par dystylatów utrzymuje się prawie na stałym poziomie, natomiast czas półkoksowania maleje, a więc; dla temperatury 525° czas przebywania par i gazów wynosi mniej więcej 25 *sek*, dla temperatur 550° — średnio 22 *sek* i dla temperatur 575° — średnio 19 *sek*.

Czas zaś półkoksowania dla temperatur 525°, 550° i 575° maleje z 28 *min* dla wypełnienia 10,8 *kg* na 22 i 16 *min* dla wypełnień 8,5 i 6,0 *kg*.

Co do zmian wydajności poszczególnych produktów, to są one, za wyjątkiem gazu, w zupełności zgodne ze zmianami omówionemi już w tablicy VII i IX, a więc: ilości półkoksu maleją, ilości smoły i wody pogazowej wzrastają[16]), ilości gazu natomiast wzrastają zamiast maleć, jak to było w przypadkach przytoczonych w tablicach VII i IX gdzie w miarę zmniejszania czasu półkoksowania ilości gazu malały.

[16]) Ilości wody w temperaturach 550° i 575° pozostają praktycznie te same.

Spadek wydajności produktów gazowych, w miarę zwiększania wypełnienia pieca i czasu półkoksowania, może być w tym przypadku wywołany jedynie niezupełnem w danej temperaturze odgazowaniem pewnej ilości cząstek węgla, które dzięki niedostatecznie intensywnemu mieszaniu, wskutek dużego wypełnienia pieca, nie zdążyły, z powodu złego przewodnictwa węgla, osiągnąć odpowiedniej temperatury dystylacji.

Istotnie w piecu obrotowym węgiel, leżący na powierzchni grzejnej, układa się warstwą o przekroju odcinka kołowego. Warstwa ta podczas obrotów pieca zależnie od swej grubości podlega następującym działaniom: W przypadku nieznacznej grubości, poszczególne jej cząstki będą, po osiągnięciu granicznego kąta spadania, stale staczały się po ściance bębna dokładnie między sobą się mieszając i często stykając się z powierzchnią grzejną coraz to innemi częściami swej powierzchni. Wynikiem tego będzie dokładne przemieszanie materjału i równomierny rozkład temperatury dystylacji w całej warstwie węgla.

W miarę wzrostu grubości warstwy, staczanie poszczególnych cząstek stopniowo zastępowane zostaje zsuwaniem się całej warstwy po ściance bębna (o ile wewnętrzna powierzchnia bębna jest gładka), a to dzięki temu, że górne warstwy cisnąc swym ciężarem na dolne będą uniemożliwiały ich toczenie się. Wynikiem tego będzie niedokładne przemieszanie materjału, gdyż niektóre cząstki węgla przejdą przez całą długość pieca, nie stykając się wcale ze ścianką bębna.

Ponieważ zaś przewodnictwo cieplne węgla jest bardzo złe, więc cząstki te nie osiągną w swem wnętrzu odpowiedniej temperatury i nie oddadzą całkowicie swych produktów lotnych.

Na podstawie wyników powyższych doświadczeń możnaby sobie odtworzyć przypuszczalny przebieg procesów półkoksowania węgla w piecu obrotowym o działaniu ciągłem w zależności od stopnia wypełnienia, a więc i również czasu trwania półkoksowania. Tak więc, rozpatrując ogólnie zawarte w tablicy X wyniki dystylacyj, wykonane dla różnych wypełnień pieca przy jednakowej prędkości ładowania, należy stwierdzić, że dla wypełnienia pieca 2 *kg* prędkość ładowania, wynosząca 23 *kg/godz* jest zaduża na to, aby ilość ciepła (najwyższa w danych warunkach) przenoszona przez tę powierzchnię grzejną, na której spoczywa 2 *kg* węgla, wystarczyła w tak krótkim czasie półkoksowania (5 *min*) na odgazowanie węgla w temperaturze 550° mniej więcej optymalnej dla wydajności smoły. Dlatego też temperatura dystylacji samorzutnie ustala się na wysokości 500°. Otrzymana w wyniku ilość poszczególnych pro-

duktów dystylacji znacznie odbiega od normalnej dla temperatury 500° z następujących powodów:

1) dzięki niezupełnemu odgazowaniu cząstek węgla, przechodzących przez piec w tak krótkim czasie półkoksowania.

2) dzięki rozkładowi pirogenetycznemu wydzielających się par dystylatów oraz.

3) dzięki częściowemu przegrzewaniu cząstek węgla bezpośrednio stykających się z silnie nagrzaną powierzchnią grzejną.

Na niezupełne odgazowanie wskazuje dość nikła wydajność gazu w ilości zaledwie 2,8% w porównaniu z ilościąmi 3,4% i 3,1% jakie wydzielają się w temperaturach 510° i 490° (patrz tablicę III i V), oraz zbyt duża wydajność półkoksu w ilości 81,3% w porównaniu z 78,3% i 79,4% dla temperatur 510 i 490°. Ilość wydzielonej smoły 6,0% jest stanowczo za mała, w porównaniu z ilościami 7,3% i 6,7% wydzielonemi w powyższych temperaturach i spowodowana w głównej mierze pozostaniem pewnej ilości smoły w węglu dzięki niezupełnemu jego odgazowaniu. Na tak małą wydajność smoły wpływa również rozkład pirogenetyczny par dystylatów, które dzięki wydzielaniu się małej ilości gazu (niezupełne odgazowanie) zmuszone są do długiego czasu przebywania (34 *sek*) w przestrzeni nagrzanej, co jak wiadomo wpływa na nie destrukcyjnie. Dowodem zaś istnienia przegrzewania, jest dość znaczna ilość wydzielonego wodoru (24,5%) w porównaniu z ilościami 18,0% i 18,2% dla temperatur 510° i 490°. Ilości tej 24,5% w normalnych warunkach z danego węgla nie wytwarza się nawet w temperaturze 575°.

Gdybyśmy powyższą prędkość ładowania 23,0 *kg/godz* stopniowo zmniejszali przy zachowaniu tego samego wypełnienia 2 *kg* i tej samej ilości dostarczanego ciepła, wówczas temperatura dystylacji i czas półkoksowania zaczęłyby wzrastać, czas zaś przebywania zmniejszać się, dzięki większej ilości wydzielanego gazu. W ten sposób doszłoby się do pewnej prędkości ładowania mniejszej od 23 *kg/godz*, którąby przy powyższem wypełnieniu była maksymalną prędkością ładowania, przypuśćmy dla temperatury 550°. Wydajności produktów dystylacji dla tej maksymalnej prędkości ładowania w samorzutnie ustalonej temperaturze 550°, odbiegałyby jednak również od normalnych dla tej temperatury z tych samych mniej więcej powodów, jak poprzednio.

Gdybyśmy prędkość ładowania zmniejszali dalej, poniżej maksymalnej prędkości ładowania dla temperatury 550°, przy zachowaniu oczywiście tego samego wypełnienia 2 *kg* i tej samej ilości dostarczanego ciepła, wówczas temperatura dystylacji zaczęłaby wzrastać powyżej 550° i chcąc ją utrzymać stale na tym poziomie trzeba byłoby zmniejszyć dopływ ciepła.

Wydajność smoły zaczęłaby się wówczas poprawiać, gdyż stopniowo zanikałoby niezupełne odgazowanie węgla, dzięki zwiększaniu czasu półkoksowania. Mogłoby zanikać również przegrzewanie węgla, ze względu na obniżenie temperatury powierzchni grzejnej. Wzrost wydajności produktów ciekłych powiększałby się dopóty, ażby osiągnięto minimum pirogenetycznego rozkładu par dystylatów, dzięki stale zmniejszającemu się czasowi przebywania ich w piecu. W punkcie osiągnięcia równowagi dwóch tych przeciwnych sobie procesów wydajność smoły będzie najwyższa, lecz również odbiegać będzie od normalnej, to znaczy teoretycznej.

Poniżej wspomnianego punktu równowagi, rozkład pirogenetyczny spowodowany długim czasem przebywania par dystylatów w piecu (jeszcze bardziej zmniejszona prędkość ładowania) przewyższałby korzyści w wydajnościach smoły, wynikające z zupełnego odgazowania i odsmołowania węgla i dlatego wydajność smoły mogłaby znów spadać.

Jeśli chodzi o wydajności pozostałych produktów w punkcie najwyższej wydajności smoły i poniżej tego punktu, to ilości półkoksu i gazu będą wyższe od teoretycznych, zwiększone o pewną ilość ciał stałych i gazowych powstałych z rozkładu pirogenetycznego par dystylatów; ilości zaś wody będą niższe od teoretycznych, gdyż długi czas przebywania pary wodnej w przestrzeni pieca może sprzyjać zachodzeniu reakcji między nią a węglem z powstawaniem produktów gazowych jak H_2, CO i CO_2. Powyższe zmiany w wydajnościach będą tem większe, im bardziej odsuwać się będziemy od punktu najwyższej wydajności smoły, to znaczy, im bardziej zmniejszać się będzie prędkość ładowania i dopływ ciepła.

Zwiększając stopniowo wypełnienie pieca ponad 2 *kg* przy stale tej samej prędkości ładowania 23 *kg/godz* i tym samym, jak poprzednio, dopływie ciepła, przebieg procesu półkoksowania dla poszczególnych wypełnień będzie się przedstawiał w ogólnych zarysach podobnie, jak to przytoczono w rozważaniach powyższych.

Dowodem słuszności tych rozważań są wyniki dystylacji dla wypełnienia 6 *kg* i czasu półkoksowania 16 minut zawarte w tablicy X.

Jak widać z tych wyników, temperatura dystylacji, przy tym samym dopływie ciepła, jak poprzednio, ustala się samorzutnie na wysokości 575°, to znaczy, że prędkość ładowania 23 *kg/godz* dla powyższego wypełnienia (powierzchni grzejnej) jest maksymalną prędkością ładowania dla powyższej temperatury dystylacji.

W granicach niewielkiego błędu można również uważać, że powyższa prędkość ładowania jest maksymalną dla temperatur dystylacji nieco niższych 525° i 550°.

Wydajność produktów ciekłych (smoły) jest dla tej temperatury nawet wyższa od ilości uzyskanej w retorcie F. Fischera i Schradera[17]) którą autorowie ci uważają za teoretyczną. Dowodzi to całkowitego zaniku niezupełnego odgazowania węgla i zmniejszonego do minimum rozkładu pirogenetycznego oraz tego, że prędkość ładowania, dająca najwyższą wydajność smoły, przesunęła się tutaj aż do prędkości maksymalnej.

Ponieważ wydajność smoły w temperaturze 550° dla tego wypełnienia jest nawet wyższa, aniżeli w retorcie aluminjowej, a analiza otrzymanego gazu (patrz tablicę badania gazu) wykazała mniej więcej normalną ilość wodoru (17,4%), nie zachodziło więc tutaj przegrzewania węgla, co łącznie z wyżej udowodnionym zanikiem niezupełnego odgazowania oraz minimalnego rozkładu pirogenetycznego, powoduje otrzymanie teoretycznych wydajności i dla pozostałych produktów dystylacji, jak półkoks, woda i gaz.

Przy dalszym wzroście wypełnienia pieca ponad 6 *kg*, wzrastać będzie i powierzchnia grzejna, a więc i ilość ciepła przewodzonego do węgla i dlatego prędkość ładowania 23 *kg/godz* stanie się zamała na to, aby powyższą ilość węgla odgazować tylko w temperaturze 575° samorzutnie ustalającej się dla wypełnienia 6 *kg*. Temperatura dystylacji zacznie tutaj wzrastać tem bardziej, im większe będzie wypełnienie pieca i chcąc ją utrzymać na poziomie temperatur optymalnych dla wydajności smoły, trzeba będzie albo zwiększyć maksymalną prędkość ładowania albo zmniejszyć dopływ ciepła.

Jeśli chodzi o wydajności smoły, dla tych wypełnień w granicach temperatur 525° — 575°, to jak widać z wyników doświadczeń wykonanych dla wypełnień 8,5 i 10,8 *kg* są one niższe od wydajności otrzymanych dla wypełnienia 6 *kg* i tem niższe im większe jest wypełnienie pieca.

Nie może to być spowodowane rozkładem pirogenetycznym, gdyż czas przebywania par dystylatów wydzielających się podczas dystylacji węgla w odpowiednich temperaturach, jest nawet nieco mniejszy, niż przy wypełnieniu 6 *kg*.

Nie można tego również przypisać przegrzewaniu materjału, gdyż analiza gazów wykazuje mniej więcej normalne ilości wodoru (patrz tablica X wyniki badania gazu).

[17]) Powodem tego jest przypuszczalnie to, że czas przebywania wydzielających się par i gazów jest mniejszy w przestrzeni pieca, niż w przestrzeni retorty, a więc mniejszy jest ich rozkład pirogenetyczny. Wyniki powyższego doświadczenia są średnimi z trzykrotnych oznaczeń.

Na przyczynę tych zmian w wydajnościach produktów ciekłych (smoły) wskazuje obniżenie ilości gazu wydzielającego się w odpowiednich temperaturach dystylacji, w porównaniu z ilościami, wydzielonemi w tych samych temperaturach dla wypełnienia 6 *kg*. Obniżenie to, tem większe im większe wypełnienie pieca, może być wywołane jedynie niezupełnem w danej temperaturze odgazowaniem pewnej ilości cząstek węgla, które, niestykając się z powierzchnią grzejną nie osiągnęły, z powodu złego przewodnictwa cieplnego, w tak krótkim czasie półkoksowania odpowiedniej temperatury dystylacji.

Jeśli teraz weźmiemy pod uwagę fakt, że prędkość 23 *kg/godz* nie jest dla powyższych wypełnień maksymalną prędkością ładowania, a już wykazuje znaczne obniżenie wydajności smoły, należy więc przypuszczać że maksymalne prędkości ładowania dla powyższych wypełnień, będą wykazywały jeszcze większy spadek wydajności smoły, gdyż czas półkoksowania będzie jeszcze mniejszy, a więc będzie jeszcze większa możliwość niezupełnego odgazowania węgla. Wynika stąd, że prędkości ładowania, dla których otrzymuje się najwyższe w temperaturach optymalnych wydajności smoły, będą dla powyższych wypełnień coraz bardziej oddalać się od maksymalnych prędkości ładowania (tem bardziej im większe będzie wypełnienie pieca).

Reasumując powyższe rozważania można dojść do wniosku, że półkoksowanie węgla w piecu obrotowym o działaniu ciągłem, będzie najkorzystniejsze, jeśli chodzi o otrzymanie z niego możliwie największych wydajności smoły, wówczas, gdy wypełnienie pieca, przy możliwie najwyższym dopływie ciepła i temperaturach dystylacji 525° — 575°, wynosić będzie mniej więcej 1/6 średnicy bębna (wypełnienie 6 *kg* odpowiada 1/6 średnicy bębna) a czas półkoksowania nie będzie przekraczał pewnego optimum. W warunkach opisanych wynosiło ono 16 *min*.

Streszczenie wyników.

1. Przeprowadzono badania nad półkoksowaniem węgla w laboratoryjnym piecu obrotowym o działaniu ciągłem, zmieniając w możliwie szerokich granicach czas półkoksowania, czas przebywania produktów gazowych w piecu, stopień wypełnienia pieca, prędkość ładowania oraz temperatury dystylacji w granicach 525° — 575°, celem dokładnego zbadania wpływów, wywieranych przez poszczególne czynniki na wydajność produktów dystylacji.

2. Stwierdzono, że maksymalną wydajność smoły w danej instalacji o działaniu ciągłem otrzymuje się przy odpowiednim stopniu wypełnienia pieca i maksymalnych prędkości odgazowania.

3. Przeprowadzono szczegółowe analizy smół i gazów w zależności od temperatur i zmiennych warunków półkoksowania.

SUMMARY.

1. Studies have been made on the semi-coking of coal in a laboratory continuous action rotary oven, varying the duration of semi-coking, the period of time during which the gaseous products remain within the oven, the degree of loading of the oven, and the rate of loading within the widest possible limits, and varying the temperature of distillation within the limits 525 — 575°, with the object of ascertaining the influence of these factors on the yield of distillation products.

2. It was found that maximum yields of tar are obtained from a given continuous action apparatus when a certain optimum load is taken, and with a maximum rate of de-gassing.

3. Detailed analyses of the tar and gas have been performed with reference to variations in temperature and other conditions of semi-coking.

Ilościowe pośpieszne oznaczenie potasu

Dosage rapide du potassium

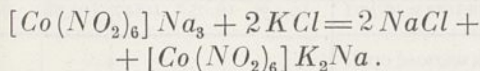
Inż. Karol NOWAK

Laboratorjum Towarzystwa Eksploatacji Soli Potasowych w Kałuszu

Nadeszło 25 kwietnia 1934

Potas oznacza się przeważnie metodą nadchloranową. Obok metody nadchloranowej stosuje się też metodę platyno-chlorowodorową lecz rzadziej z uwagi na wysoki koszt odczynnika. Obydwie wyżej wspomniane metody zostały przyjęte na Międzynarodowym Kongresie chemji stosowanej w Berlinie w roku 1903.

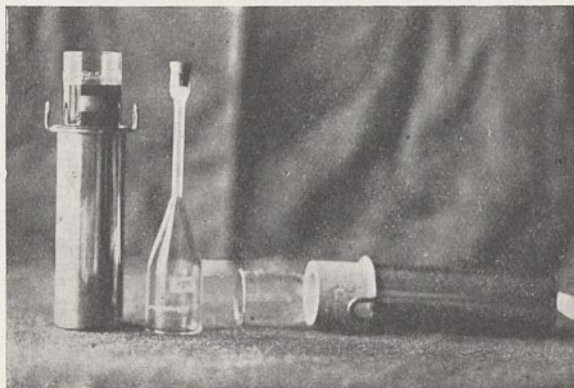
Ponieważ powyższe metody oznaczania potasu są zbyt uciążliwe nadto z racji wielu koniecznych czynności długo trwają, dlatego też dla ruchu opracowano tak zwane pośpieszne metody, a to metodę winową, oraz pewną modyfikację metody nadchloranowej. Jednak i te tak zwane pośpieszne metody nie są dość szybkie. Prawdziwie szybką i bardzo prostą jest metoda azotyno-kobaltyno-sodowa, metoda ta pozwala na oznaczenie potasu w roztworze w ciągu dwu minut z dokładnością pół procentu. Metoda ta polega na odwirowaniu azotynu-kobaltyno-potasowo-sodowego powstałego w myśl równania:



$$[Co(NO_2)_6]Na_3 + 2KCl = 2NaCl + [Co(NO_2)_6]K_2Na\,.$$

Celem przeprowadzenia oznaczenia potasu bierze się 5 cm^3 klarownego i obojętnego roztworu badanego (zalkalizowany wodorotlenkiem sodowym i zobojętniony kwasem octowym przy użyciu fenolftaleiny jako wskaźnika) zawierającego w przybliżeniu 1% K_2O. Badany roztwór, który musi być wolny od soli amonowych, wlewa się do probówki wirówkowej (rycina 1), do której poprzednio dodano 17 cm^3 specjalnie sporządzonego roztworu azotynu-kobaltyno-sodowego. Część kapilarną probówki wirówkowej napełnia się wodą dystylowaną, przed nalaniem odczynnika. Próbkę taką wiruje się przez 15 *sek* z szybkością 1000 *obr/min*. Z wysokości słupka osadu wnosi się wprost o zawartości potasu. Temperatura w czasie oznaczania powinna być 21 — 23° *C*. Osad powinien zapełniać najmniej 1/5 część kapilary a nie więcej jak 2/3 kapilary.

Dla porównania i sprawdzenia równocześnie wiruje się w drugiej probówce wzorcowy specjalnie nastawiony roztwór chlorku potasu.



Rycina 1.

R o z t w ó r azotyno-kobaltyno-sodowy: 450 *g* chemicznie czystego azotynu sodowego rozpuszcza się w kolbie w 800 cm^3 wody dystylowanej i pozostawia do drugiego dnia wstrząsając od czasu do czasu. Podobnie w drugiej kolbie rozpuszcza się 250 *g* chemicznie czystego octanu kobaltu też w 800 cm^3 wody dystylowanej, poczem oba roztwory zlewa się razem do kolby 2 *l*, dopełnia wodą dystylowaną i dokładnie miesza. Jest to tak zwany roztwór zasadniczy, który trzyma się dobrze miesiącami.

Właściwy odczynnik przygotowuje się do-

dając do 100 cm^3 zasadniczego roztworu 65cm^3 wody dystylowanej i 5 cm^3 lodowatego kwasu octowego poczem miesza się i odstawia na noc. Roztwór ten trzyma się dobrze tylko 3 — 4 dni w normalnej temperaturze, w niższej i dwa tygodnie.

Ta szybka metoda oznaczania potasu pozwala na kontrolowanie ruchu w przemyśle potasowym, tak sprawne jak metoda polarymetryczna na oznaczanie cukru, w przemyśle cukrowniczym.

ZUSAMMENFASSUNG.

Ouantitative Schnellanalyse auf Kalium.

Der Internationale Kongress für angewandte Chemie im Jahre 1903 hat als Schiedsanalyse auf Kalium die Kaliumperchloratmethode festgelegt.

Für den Fabrikbetrieb sind einige andere Methoden im Gebrauch, die in kürzerer Zeit durchführbar sind, jedoch benötigen alle mindestens 20 Minuten Arbeitszeit. Die hier beschriebene Methode mit Hilfe von Natriumkobaltnitrit ergibt bereits nach zwei Minuten Resultate von genügender Genauigkeit.

Gaz ziemny jako paliwo kotłowe

Gaz naturel comme combustible pour les chaudières à vapeur

Rudolf OREL

Nadeszło 20 lipca 1934

Postępy techniki spalenia wykazały w ostatnich latach na przykładzie palenisk na pył węglowy zalety gazu, jako paliwa kotłowego. Podczas gdy warunki spalenia węgla znane są we wielu szczegółach dla wszystkich prawie gatunków, lub w badaniu się znajdują, zestawiono tylko w nielicznych wypadkach właściwości palne gazów, interesujące technikę spalania. W szczególności tyczy się to gazu ziemnego, który, wydobywany w Europie tylko w kilku miejscowościach, w Ameryce zastosowany jest w największej mierze jako paliwo przemysłowe. Gaz ziemny występuje w postaci czystego metanu, lub mieszanin węglowodorów szeregu C_nH_{2n+2} o przeważającej zawartości metanu. W polskiem zagłębiu naftowem np. wydobywany jest w jednem miejscu praktycznie czysty metan, w innem znów mieszanina około 90% metanu, 8% etanu i 2% propanu z małemi zanieczyszczeniami, lub w podobnym składzie. Niektóre z tych gazów zawierają jeszcze znaczne ilości par gazolinowych, które wydzielane są przed spalaniem gazu w specjalnych aparaturach. Tablica I zawiera skład i niektóre daty fizykalne dla kilku rodzajów amerykańskich gazów ziemnych.

O gazie ziemnym, jako paliwie kotłowem, istnieją u nas tylko zaczątki systematycznego opracowania całego zagadnienia. Dotychczasowe prace naszej techniki spalania skierowane były przedewszystkiem na konstrukcję odpowiednich palników. Należy jednak przytem zaznaczyć, że chodziło do niedawna tylko o mniejsze kotły płomienicowe lub lokomobilowe, o małych wymaganiach co do sprawności i wydajności i rzadko kiedy — w części paleniskowej skonstruowane bez zarzutu. Dziś jednak, kiedy gaz ziemny jako paliwo kotłowe zdobywa coraz szersze zastosowanie, kiedy zwiększa się jego zasięg terytorjalny, należy z naciskiem zwrócić uwagę na to, że prace te nie wyczerpują tematu. We większych kotłach palnik nie stanowi już samodzielnej, decydującej jednostki konstrukcyjnej, lecz może być oceniony tylko w związku z komorą spalinową. Palnik sam jest — jak przy bliższem rozpatrzeniu wynika z przebiegu procesu spalenia — tylko lepiej lub gorzej pracującem mieszadłem. Zapoczątkowanie i zupełne przeprowadzenie spalania, unikanie spiętrzenia ciepła, odprowadzenie ciepła i spalin, w dużej mierze również regulacja nadmiaru powietrza, temperatury i kształtu pło-

TABLICA I.

	Kansas City	Los Angeles	Kalifornia	Pittsburgh	Birmingham
% obj. CO_2 . .	0,8	6,5	0,7	—	—
„ „ N_2 . . .	8,4	—	0,5	0,8	5,0
„ „ CH_4 . .	84,1	77,5	84,0	83,4	90,0
„ „ C_2H_6 . .	6,7	16,0	14,8	15,8	5,0
Gęstość względem powietrza . . .	0,63	0,70	0,64	0,61	0,60
Zapotrzebowanie powietrza w m^3/m^3	9,13	10,05	10,47	10,58	9,41
Dolna wartość opał. Kal/m^3	7823	8642	8980	9087	8046
Spaliny, m^3 gazu H_2O	1,95	2,10	2,20	2,22	2,02
„ „ „ CO_2	0,98	1,16	1,14	1,15	1,00
„ „ „ N_2	7,30	7,94	8,28	8,37	4,48
„ „ suma .	10,29	11,20	11,62	11,73	10,50
Maks. % CO_2 . .	11,9	12,7	12,1	12,1	11,8
Temp. spalania .	1946°	1956°	1954°	1960°	1963°

mienia jest zadaniem komory spalinowej. Okazało się, że „zły palnik" w odpowiednio ukształtowanej i zdymensjonowanej komorze spalinowej lepiej pracuje, niż odwrotnie. Dlatego też należy przy projektowaniu, czy ocenie palenisk większych kotłów zacząć od komory spalinowej i tylko w związku z nią rozpatrzyć doprowadzenie (palniki) i odprowadzenie ciepła (powierzchnia ogrzewalna).

Przeprowadzona stopniowo w ostatnich dwóch latach przebudowa kotłów parowych rafinerji „Galicja" na wyłączne opalanie gazem ziemnym, oparta była również na tych rozumowaniach. Należało jednak przedewszystkiem ująć najważniejsze właściwości palne stosowanego gazu, co przeprowadzone jest poniżej dla metanu, jako najważniejszego składnika gazu ziemnego.

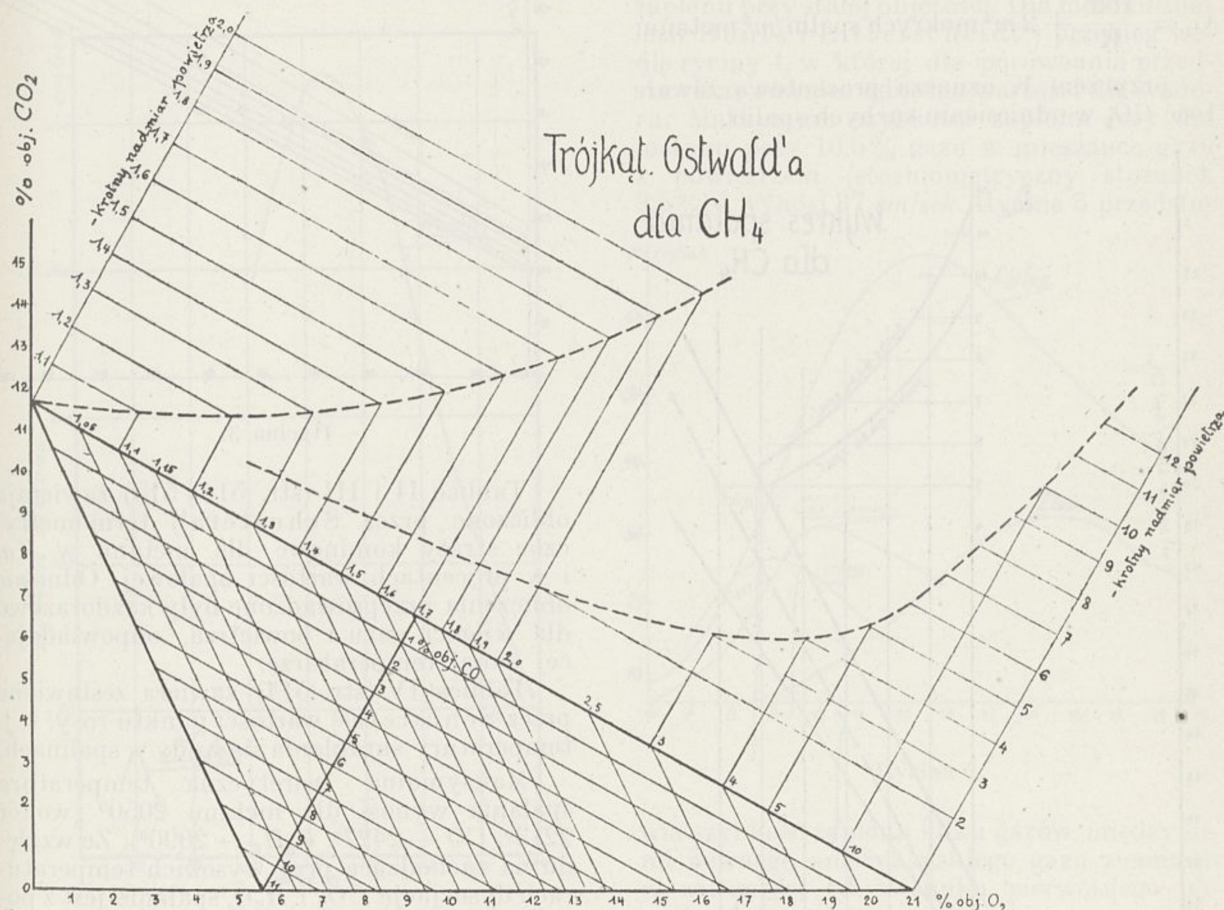
Metan CH_4.

Górna wartość opałowa	9227 *Kal/m³*
Dolna wartość opałowa	8562 „
Ciężar molekularny	16,03
Punkt topliwości	—184°
Punkt wrzenia	—164°
Temperatura krytyczna	— 82,9°
Temperatura zapłonu	650—750°
Ciśnienie krytyczne	45,6 *atm*
Ciepło syntezy	970 *Kal/m³*
Ciężar gatunkowy	0,714 *kg/m³*
Gęstość	0,552
Stała gazu	52,8
Granice zapłonu	6,2—12,7%.

Na jednostkę objętości gazu przypada:

6,81 jednostek obj. powietrza przy górnej granicy zapłonu,

15,40 jednostek obj. powietrza przy dolnej granicy zapłonu.



Rycina 1.

a) Zupełne spalanie:

$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$: 1 m^3 metanu potrzebuje 9,56 m^3 powietrza i wytwarza 1 m^3 CO_2, 2 m^3 H_2O i 7,56 m^3 N_2.

Maksymalna zawartość CO_2 wynosi:

9,47% w odniesieniu do mokrych spalin,
11,68% w odniesieniu do suchych spalin.

Wszystkie analizatory spaleń wykazują zawartość CO_2 w odniesieniu do suchych spalin.

b) Niezupełne spalanie:

$2\,CH_4 + 3\,O_2 = 2\,CO + 4\,H_2O$: 1 m^3 metanu potrzebuje 7,14 m^3 powietrza i wytwarza 1 m^3 CO, 2 m^3 H_2O i 5,64 m^3 N_2.

Maksymalna wartość CO wynosi: 11,58% w odniesieniu do mokrych spalin, 15,06% w odniesieniu do suchych spalin.

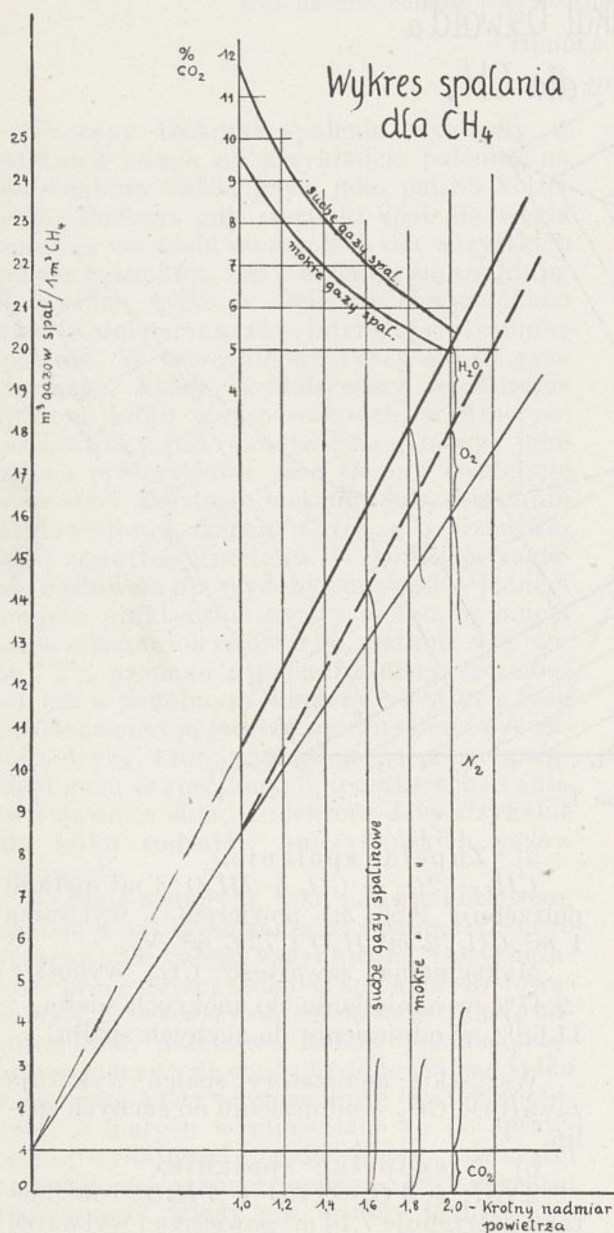
c) Spalanie z nadmiarem powietrza:

Obliczenie suchej ilości spalin oparte jest na stałości ilości węgla przy chemicznych reakcjach. 1 m^3 CO_2, CO lub CH_4 zawiera zawsze 0,536 *kg C*. Po pewnem przeliczeniu wynika:

$$G = \frac{100}{K} m^3 \text{ suchych spalin}/m^3 \text{ metanu},$$

$$G_1 = \frac{100}{K} + 2\, m^3 \text{ mokrych spalin}/m^3 \text{ metanu}.$$

przyczem K oznacza procentową zawartość CO_2 w odniesieniu suchych spalin.

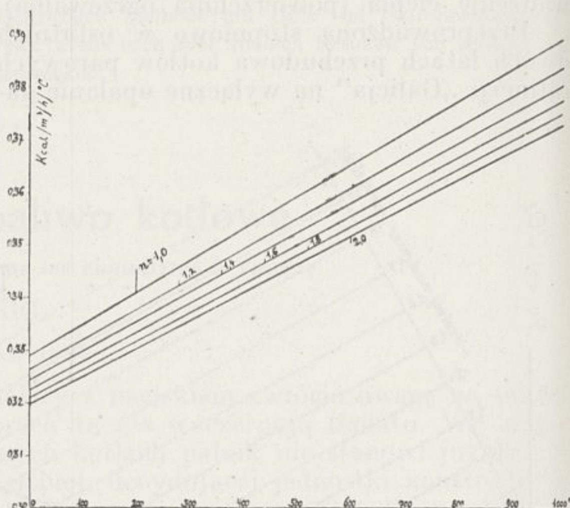


Rycina 2.

Warunki spalania metanu wynikają z trójkąta Ostwalda (rycina 1).

Rycina 2 przedstawia ilość i skład spalin metanu przy zupełnem spaleniu w zależności od nadmiaru powietrza.

Rycina 3 przedstawia ciepło właściwe spalin metanu przy rozmaitych temperaturach i nadmiarach powietrza.



Rycina 3.

Tablice II i III (str. 514 i 515) zawierają obliczone przez Schustera[1]) termometryczne straty kominowe dla metanu w *Kal* i w procentach wartości opałowej. Odnośne obliczenia przeprowadzone były każdorazowo dla wilgoci gazu i powietrza, odpowiadającej danej temperaturze.

Tablica IV (str. 514) zawiera zestawione przez Schustera[2]) wartości punktu rosy, t. j. temperatury skraplania się wody w spalinach.

Maksymalna teoretyczna temperatura spalania wynosi dla metanu 2050° (wodór 2213°, CO — 2427°, C_2H_6 — 2090°). Ze względu na zachodzącą przy wysokich temperaturach dysocjację CO_2 i H_2O, spalanie jest z początku niezupełne i nie osiąga wartości obliczonej dla zupełnego spalenia, lecz tylko 1940°; jednak przez obniżenie temperatury (oddanie ciepła) dysocjacja maleje do zera i spalanie staje się zupełne.

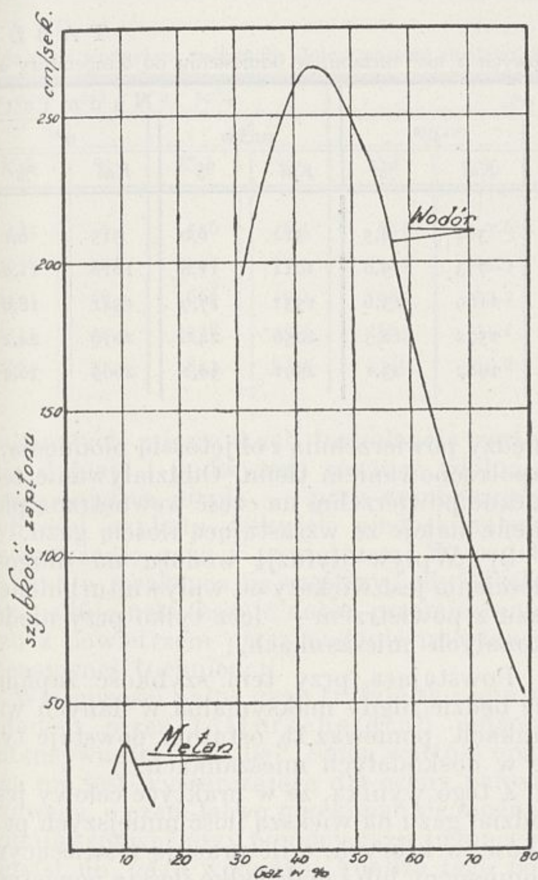
W praktyce nie osiąga się oczywiście maksymalnej temperatury spalania, gdyż spalanie odbywa się z nadmiarem powietrza przy równoczesnem odpromieniowaniu znacznych ilości ciepła.

Przy nagłem ochładzaniu się płomienia (np. przez natrafianie na chłodzone ściany) dysocjacja nie zanika w zupełności, lecz tylko do wartości odpowiadającej temperaturze około 1300°; we wypadkach nagłego ochłodze-

[1]) Wärme, **54**, 280 (1931).
[2]) Wärme, **52**, 469 (1929).

nia płomienia może więc zajść niezupełne spalenie także wówczas, gdy ilość powietrza jest dostateczna, a mieszanka doskonała.

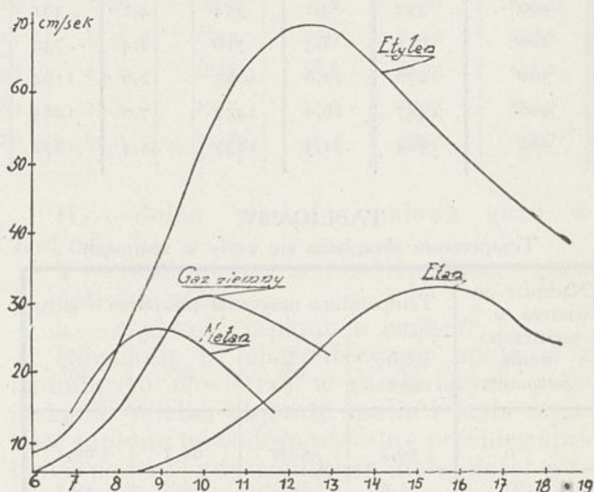
Większość palenisk gazowych pracuje w ten sposób, że przed zapaleniem dodaje się do gazu w jakikolwiekbądź sposób pewną ilość powietrza, tak zwane powietrze pierwotne. W takich palnikach następuje wedle Buntego i Litterscheidta[3]) stopniowane spalenie. Tworzy się mianowicie stożek wewnętrzny płomienia, w którego powierzchni gaz, łącząc się z tlenem powietrza pierwotnego, spala się częściowo. Spalanie to przedstawia rozkład



Rycina 4.

węglowodorów z CO, CO_2, H_2 i H_2O jako produktami końcowemi. Między temi czterema gazami ustala się według Habera[4]) stan równowagi wodoru. Na powierzchni t. zw. stożka zewnętrznego spala się ten „gaz pośredni" w drugim stopniu z tlenem otaczającego powietrza wtórnego zupełnie na CO_2 i H_2O.

Wielkość i kształt stożka wewnętrznego zależne są od szybkości zapłonu mieszanki gazu z powietrzem, t. j. tej szybkości, z jaką powierzchnia paląca się przebiega mieszankę. Szybkość ta wedle Nusselta[5]) nie jest elementarną właściwością gazu, lecz następstwem działania wielu fizykalnych i chemicznych danych mieszanki, jak wartości opałowej, pojemności cieplnej spalin i niespalonej mieszanki, temperatury zapłonu, spółczynnika przewodnictwa ciepła, temperatury spalania i szybkości chemicznej reakcji przy danej temperaturze. Dalej zależy ona od ilości powietrza pierwotnego i przebiega w granicach zapłonu od zera przez maksymum do zera. W paleniskach przemysłowych miarodajną jest szybkość zapłonu przy stałem ciśnieniu, a nie różniąca się znacznie od niej szybkość zapłonu przy stałej objętości. Dla metanu znaleźli Bunte i Litterscheidt[6]) przebieg wedle ryciny 4, w której dla porównania przedstawiono również odnośne wartości dla wodoru. Maksymum szybkości zapłonu leży dla metanu przy 10,5% gazu w mieszance gazu z powietrzem (stechiometryczny stosunek 9,5%) i wynosi 37 *cm/sek*. Rycina 5 przedstawia szybkość zapłonu kilku gazów, między nimi pewnego amerykańskiego gazu ziemnego w zależności od stosunku pierwotnego powietrza do gazu.



Rycina 5.

Uzyskanie krótkiego i gorącego płomienia odbarwionego we większych kotłach przy wszystkich warunkach ruchu nie jest zadaniem prostem i ze stanowiska ruchowego także nie zawsze celowem; należy raczej traktować proces spalania w związku z promieniowaniem świecących płomieni i z własnościami materjałów kotłowych i obmurowania, a również ze zasadami obiegu wody. Korzystnem jest, jeżeli wpływ na spalanie możliwy jest nietylko w jednem, ale w kilku miejscach. Podział doprowadzonego powietrza na kilka prądów, dających się uregulować, jest jedną z takich możliwości.

Warunki palenia świecących płomieni,

3) Gas- und Wasserfach, **73**, 837 (1930).

4) Haber. Thermodynamik Technischer Gasreaktionen.

5) Z. Ver. deut. Ing. **59**, (1915).

6) Gas- und Wasserfach, **74**, 871 (1931).

T A B L I

Zawartość ciepła gazów spalinowych 1 nm^3 metanu, w odniesieniu do temperatury 0°

Temperatura °	Nadmiar powietrza 0%								Nadmiar			
	sucho		0°		20°		40°		sucho		0°	
	Kal	%	*Kal*	%	*Kal*	%	*Kal*	%	*Kal*	%	*Kal*	%
100	1309	13,7	1342	14,1	1437	15,1	1734	18,2	1469	15,4	515	0,6
200	1668	17,5	1704	17,9	1806	19,0	2125	22,3	1968	20,7	1018	11,9
300	2033	21,3	2071	21,7	2180	22,9	2521	26,5	2488	26,1	1541	18,0
400	2404	25,2	2445	25,7	2561	26,9	2924	30,7	3013	31,6	2070	24,2
500	2781	29,2	2825	29,7	2948	30,9	3334	35,0	3548	37,2	2609	30,4

T A B L I

Zawartość ciepła gazów spalinowych 1 nm^3 metanu, w odniesieniu do temperatury 0°

Temperatura	Nadmiar powietrza 0%								Nadmiar			
	sucho		0°		20°		40°		sucho		0°	
	Kal	%	*Kal*	%	*Kal*	%	*Kal*	%	*Kal*	%	*Kal*	%
100°	352	4,1	354	4,1	361	4,2	382	4,5	512	6,0	515	6,1
200°	711	8,3	716	8,4	730	8,5	773	9,0	1011	11,8	1018	11,9
300°	1076	12,6	1083	12,6	1104	12,9	1169	13,6	1531	17,9	1541	18,0
400°	1447	16,9	1457	17,0	1485	17,3	1572	18,3	2056	24,0	2070	24,2
500°	1824	21,3	1837	21,4	1872	21,8	1982	23,1	2591	30,2	2609	30,4

TABLICA IV.

Temperatura skraplania się wody w spalinach.

Nadmiar powietrza w % zapotrzebowania powietrza	Temperatura nasycenia powietrza i gazu			
	suchy gaz	0°	20°	40°
0	59,2	59,8	61,3	66,2
50	51,4	52,2	54,3	59,7
100	46,1	47,1	49,9	56,2

t. j. bez powietrza pierwotnego, podają Bunte i Lang[7]). Najprostszą formę płomienia gazowego daje strumień gazowy, wypływający z otworu cylindrycznego. Dla H_2, CO i CH_4 wymierzono płomienie te przy pomocy katetometru i wyliczono wysokości, powierzchnie i objętości płomieni uzyskując kilka danych dla przebiegu spalania. Okazało się, że między innemi wielka szybkość dyfuzji wodoru obecnego w gazie, lub powstałego z rozkładu węglowodorów, przyśpiesza spalanie, a zmniejsza temsamem wielkość płomienia. Z pomiarów, przeprowadzonych z rozmaitemi średnicami dyszy gazowej wynikło że:

1) Długość płomienia przy stałej ilości gazu jest największa dla najmniejszej dyszy (największej szybkości wypływu), przyczem różnice długości płomieni są małe.

2) Dla metanu nie ma proporcjonalności między powierzchnią i objętością płomienia, a zapotrzebowaniem tlenu. Oddziaływanie termiczne powierzchni na część wewnętrzną płomieni maleje ze wzrastającą ilością gazu.

3) Wpływ dyfuzji wodoru na długość płomienia jest większy od wpływu turbulencji gazu z powietrzem — lecz tylko przy niedoskonałych mieszankach.

Powstająca przy tem szybkość zapłonu nie będzie nigdy maksymalna w danych warunkach, ponieważ ta ostatnia powstaje tylko w doskonałych mieszankach.

Z tego wynika, że w praktyce celowy jest podział gazu na większą ilość mniejszych palników, w których, o ile pracują z świecącym płomieniem, lub z małą tylko ilością powietrza pierwotnego, zachodzi w mniejszej mierze konieczność intensywnej turbulencji. Doprowadzenie powietrza musi jednak przy tem uniemożliwić tworzenie się wielkich, połączonych ze sobą objętości płomieni o jednakowym kierunku.

W zupełnie innych warunkach pracują wielkie palniki, przy których nie obejdzie się bez silnej turbulencji i dużych ilości powietrza pierwotnego. Turbulencja wpływa mianowicie — przy doskonałych mieszankach — zwiększająco na spółczynnik przewodnictwa ciepła i zwiększa w ten sposób także szybkość zapłonu. Szybkość chemicznej reakcji nie stoi w bezpośrednim związku z turbulencją; wpływ na nią wywiera jednak podwyższona wskutek turbulencji temperatura spalania. Przy nie-

[7]) Gas- und Wasserfach, **74**, 1073, (1931).

C A II.
i do ciekłej wody w spalinach; górna wartość opałowa 9527 *Kal/nm*³.

powietrza 50%				Nadmiar powietrza 100%							
20⁰		40⁰		sucho		0⁰		20⁰		40⁰	
Kal	%	*Kal*	%	*Kal*	%	*Kal*	%	*Kal*	%	*Kal*	%
525	6,1	556	6,5	651	7,6	655	7,6	655	7,8	709	8,3
1038	12,1	1101	12,9	1312	15,3	3121	15,4	1347	15,7	1430	16,7
1571	18,3	1666	19,4	1985	23,2	1998	23,3	2038	23,8	2162	25,2
2111	24,6	2238	26,1	2665	31,1	2684	31,3	2737	31,9	2903	33,9
2660	31,0	2843	33,2	3357	39,2	3380	39,4	3448	40,2	3657	42,7

C A III.
i do pary wodnej w spalinach; dolna wartość opałowa 8570 *Kal/nm*³.

powietrza 50%				Nadmiar powietrza 100%							
20⁰		40⁰		sucho		0⁰		20⁰		40⁰	
Kal	%	*Kal*	%	*Kal*	%	*Kal*	%	*Kal*	%	*Kal*	%
525	6,1	556	6,5	651	7,6	665	7,6	668	7,8	709	8,3
1038	12,1	1101	12,9	1312	15,3	1321	15,4	1347	15,7	1430	17,7
1571	18,3	1666	19,4	1985	23,2	1998	23,3	2038	23,8	2162	25,2
2111	24,6	2238	26,1	2665	31,1	2684	31,3	2737	31,9	2903	33,9
2660	31,0	2843	33,2	3357	39,2	3380	39,2	3448	40,2	3657	42,7

doskonałych mieszankach turbulencja zastępuje dyfuzję i podwyższa również zdolność przewodnictwa ciepła — przy zmniejszonej szybkości zapłonu wskutek niedoskonałego przemieszania gazu z powietrzem. Wypadek ten jest w praktyce najczęstszy, gdyż technika usiłuje uskutecznić dobre przemieszanie gazu z powietrzem przez nadanie mieszance intensywnej turbulencji.

Właściwości palne gazu trafnie są ujęte w podanem przez Litterscheidta[8]) pojęciu „intensywności spalania". Sama wartość opałowa nie jest wystarczającą dla oceny paliwa gazowego, o czem łatwo przekonać się można, próbując spawać przy pomocy gazu ziemnego, zamiast np. gazu wodnego. Analiza tego pojęcia musi raczej zacząć od podanej przez Rosina i Fehlinga[9]) wartości Hd: V t. j. powstającej w jednostce czasu koncentracji cieplnej spalin. Miarą tworzenia się tej koncentracji jest szybkość zapłonu, gdyż z tą szybkością przebiega powierzchnia paląca się mieszankę palną, tworząc spaliny. Spaliny te przyjmują — z wyjątkiem odpromieniowanego przez płomień ciepła — uwalniające się ciepło spalenia.

$$I = 3600 \frac{H_d}{V} u \ldots \; Kal/m^2/godz.$$

Przyczem: I — Intensywność spalania.

H_d — dolna wartość opałowa gazu w *Kal/m*³.

V — ilość spalin na 1 *m*³ spalonego gazu w metrach sześć.

u — szybkość zapłonu w *cm/sek*.

Równanie to charakteryzuje spalanie z nadmiarem powietrza w zamkniętych paleniskach. Wielka objętość spalin i mała szybkość zapłonu powodują powolny przebieg spalania, podczas gdy wynikiem małej ilości spalin i wielkiej szybkości zapłonu jest krótki i gorący płomień. Z tablicy V wynika uderzająco niska intensywność spalania metanu pomimo jego wysokiej wartości opałowej.

TABLICA V.

H_d — dolna wartość opałowa w *Kal/m*³,
G% — % zawartości gazu w teoretycznej miezance.
V — objętość spalin na 1 *m*³ danego gazu (ε=1,0).
u — szybkość zapłonu w *cm/sek*,
I — intensywność spalania.

Rodzaj gazu	H_u	G%	V	$\frac{H_d}{V}$	*u*	$\frac{I}{3600}$
H_2	2570	29,5	2,88	890	165	1470
CO mokry	2980	29,5	2,88	1035	30	311
CO suchy	3050	29,5	2,88	1060	20	212
CH_4 . . .	8562	9,5	10,56	818	29	237
C_2H_4 . . .	14460	6,53	15,3	945	48	463
C_2H_2 . . .	13460	7,7	12,3	1095	105	1150

We większości wypadków nie dąży się jednak do uzyskania najmniejszej długości pło-

[8]) Wärme, **54**, 366, (1931).
[9]) Rosin i Fehling. Das I-T-Diagramm der Verbrennung.

mienia, a temsamem najwyższej temperatury spalania. Z jednej strony dążenie to ograniczone jest przez właściwości materjałów omurowania (szamota i t. d.), z drugiej strony znów możliwość takiego spalenia uzależniona jest od dokładnego ujęcia i uwzględnienia promieniowania w komorze samej, a w szczególności od podziału ciepła w opromieniowanej powierzchni ogrzewalnej. Nieuwzględnienie pierwszego punktu doprowadziłoby we większych kotłach do uszkodzeń omurowania, zapadnięcia się sklepień, spiętrzenie ciepła w opromieniowanej powierzchni ogrzewalnej doprowadziłoby natomiast do przepalenia rur wodnych, trudności obiegu wody i w konsekwencji tego do zmniejszonej zamiast zwiększonej wydajności kotłów. Należy raczej starać się, aby uwolnienie się i przeniesienie ciepła odbywało się możliwie równomiernie w całej komorze spalinowej, przyczem płomienie powinny być wypalone conajmniej 0,5 *m* przed powierzchnią ogrzewalną. Panująca przy tem temperatura spalania winna być najwyższa, jaką omurowanie komory znosi jeszcze z pewnem bezpieczeństwem, t. j. maksymalnie około 1450 — 1500°.

Mało znany i uwzględniany czynnik w budowie palenisk przemysłowych stanowią wybitne zdolności promieniowania świecących płomieni. Odnośne badania Schack'a (Der industrielle Warmeübergang 1929) dały technice spalenia zupełnie nowe poglądy na ruch ciepła w komorze spalinowej. Dla każdego paleniska istnieje optymalny sposób prowadzenia spalania: ze wzrostem szybkości spalania wzrasta odbarwienie płomienia, a maleje przenoszenie ciepła; o ile natomiast spalenie staje się powolniejsze, to maleje temperatura spalania a tem samem również przenoszenie ciepła. Ustalenie każdorazowego optymum możliwe jest tylko drogą prób, gdyż odnośne obliczenia są niepewne i nadzwyczaj trudne. Trzeba jednak zdać sobie sprawę, że decydujący wpływ na przenoszenie ciepła wywiera nietylko temperatura płomienia, lecz również rodzaj przebiegu spalania.

Uwzględnienie tych wszystkich okoliczności zawarte jest w pojęciu termicznego obciążenia komory spalinowej, które to pojęcie zależne jest od licznych czynników, jak spółczynnik chłodzenia, kształt i objętość komory, skład i wartość opałowa paliwa i t. d. Dla gazu ziemnego brak u nas szerszych doświadczeń i publikacyj na ten temat; na podstawie licznych, w Ameryce w ciągu 10 lat przeprowadzonych badań podaje np. Bailey[10]) jako średnie obciążenie komory, opalanej gazem ziemnym około 200 000 $Kal/m^3/godz$ i jako średni nadmiar powietrza około 19%. Czynnikiem, który przeciwstawiał się zwiększeniu względnie zmniejszeniu tych wartości było w 57% wypadków tworzenie się CO, w 35% dymienie komina, a w 8% trudności z omurowaniem. Inni podają — dla silnie chłodzonych komór — wartości do 500 000 *Kal*, a nawet wyższe. Dla naszych stosunków, t. j. dla kotłów wodnorurkowych bez specjalnej chłodzącej powierzchni ogrzewalnej, obciążenie komory spalinowej nie powinno przekraczać 250 000 $Kal/m^3/godz$, jeżeli spalenie ma być zupełne. Rycina 6 przedstawia przebieg obciążenia komory spalinowej, sprawności kotła, temperatury spalania i temperatury gazów spalinowych przed przegrzewaczem w zależności od obciążenia powierzchni ogrzewalnej dla kotła sekcyjnego, opalanego gazem ziemnym. Z wykresu wynika nagły wzrost strat przez niezupełne spalanie powyżej pewnego obciążenia termicznego komory. Celem podwyższenia dopuszczalnego obciążenia zaopatrzono np. omurowanie komory spalinowej kotłów parowych rafinerji „Galicja" w chłodzenie powietrzem, przyczem powietrze chłodzące, jako wtórne, doprowadzano ostatecznie do komory. Również w tym celu jest w toku wbudowanie do komór przegrzewaczy opromieniowanych, których wartość chłodnicza odpowiada podwyższeniu temperatury w komorze o około 100°.

W danem palenisku i przy danem obciążeniu można regulować temperaturę spalania, zmnieniając stosunek powietrza pierwotnego do wtórnego, lub zmieniając — lecz tylko w małych granicach — nadmiar powietrza. Wskazane jest doprowadzanie powietrza do palników i do komory przy pomocy wentylatorów i utrzymywanie w komorze stałego, niskiego podciśnienia. Regulacja ilości powietrza do spalania wyłącznie zapomocą zasuwy dymowej kotła jest niedokładna, czasem nawet niebezpieczna i wpływa niekorzystnie na przebieg spalania.

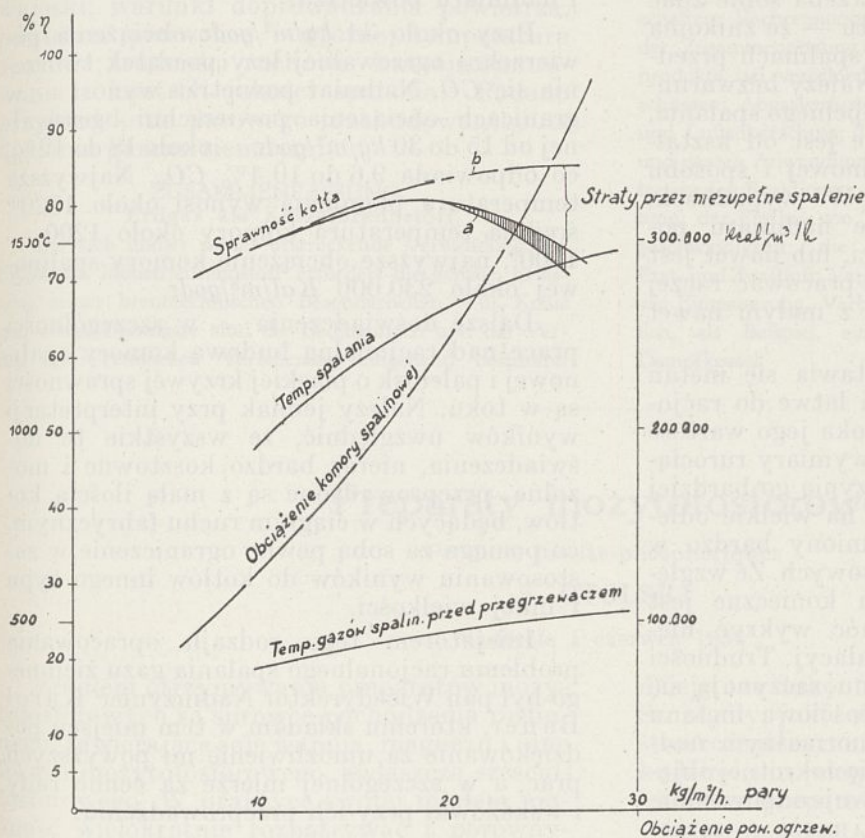
W innych pod tym względem warunkach pracują kotły płomienicowe i lokomobilowe. Utarta forma konstrukcyjna tych kotłów uwarunkowuje również charakterystyczne formy i dymensje komór spalinowych, do których technika spalania dostosować się musi— o ile nie zastosuje się przedpalenisk. Z konstrukcji i z używanych obciążeń powierzchni ogrzewalnej wynikają dla tych kotłów obciążenia komory do 500 000 $Kal/m^3/godz$ i wyższe. Coprawda należy uwzględnić, że chodzi tu o stosunkowo małe i prawie na całej powierzchni chłodzone komory.

W każdym razie zachodzi konieczność pracy z krótkiemi płomieniami, co usiłuje się osiągnąć wielkiemi ilościami powietrza pierwotnego i silną turbulencją. Powstające przytem wysokie temperatury obciążają w szczególnej mierze szamotę, służącą do wyłożenia komory, gdyż istnieje w niej — przy małej tylko

[10]) Wärme, 52, 972, (1929).

grubości — bardzo wielki spadek temperatury.

W kotłach płomienicowych płomienie nie powinny dosięgać nie wyłożonej szamotą części płomienicy; nagłe ich ochłodzenie bowiem może spowodować, jak już powiedzieliśmy, niezupełnie spalanie — co przy metanie ze względu na jego wysoką temperaturę zapłonu przybiera szczególne znaczenie. Rozpowszechnionym sposobem nadania turbulencji płomieniom i spalinom jest wbudowanie progów i wkładów szamotowych we formie ślimaków.



Rycina 6.

W kotłach lokomobilowych uzyskuje się krótkie płomienie przez zastosowanie większej ilości palników; równomierny podział gazu i powietrza na większą ilość prądów natrafia jednak na pewne trudności.

Znaczenie właściwej funkcji dobrego palnika ujawnia się w szczególnej mierze dopiero w kotłach płomienicowych i lokomobilowych. Jeżeli we większych kotłach decydującym o jakości spalania czynnikiem była komora spalinowa, to jest nim tu palnik, od którego zależy długość i temperatura płomienia, a temsamem jakość spalania i podział przeniesienia ciepła. Z tego stanowiska przybiera kwestja konstrukcji palnika dla kotłów o danej formie i ograniczonej wielkości komory spalinowej, specjalne znaczenie; fałszywe jest jednak przeniesienie w całej rozciągłości tego znaczenia palnika na kotły o dowolnej formie i wielkości komory spalinowej.

Kwestja najkorzystniejszego ciśnienia gazu przed palnikiem może być rozpatrzona tylko w związku z każdorazową konstrukcją i wielkością palnika. Bunte[11]) np. opisuje interesujące badania, przeprowadzone przez Bureau of Standard nad charakterystyką tak zwanych atmosferycznych palników. Doprowadza się najpierw gaz i powietrze pod ciśnieniem do palnika, przyczem oznacza się odbarwienie, cofnięcie się i oderwanie się płomienia. Dalej bada się stosunek gazu do powietrza, przy którem tworzy się *CO*. Między cofnięciem względnie oderwaniem się płomienia z jednej, a tworzeniem się *CO* z drugiej strony, leży zakres właściwej pracy palnika. Jeżeli się teraz oznacza stosunek powietrza do gazu, powstający przy rozmaitych ilościach gazu przez normalne działanie injektorowe palnika, to otrzymuje się, porównując oba wyniki, granice racjonalnej pracy palnika. Z zastosowanemi w polskim przemyśle naftowym palnikami nieprzeprowadzono jeszcze — o ile nam wiadomo — takich badań; okazało się jednak, że ciśnienie gazu, względnie konstrukcja palnika musi umożliwić zasysanie powietrza pierwotnego w ilości około 2—4-rokrotnej ilości spalonego gazu.

Dla palników z powietrzem od wentylatorów ważne są oczywiście te same rozumowania w odpowiedniej interpretacji; trudno jednak o dane liczbowe. Pewna znana wytwórnia np. przepisała dla swych palników ciśnienie gazu 200 *mm* słupa wody przy 80 *mm* ciśnienia powietrza; podczas gdy optymalne wyniki spalania otrzymano przy ciśnieniu gazu około 1000 *mm* słupa wody. Wyższe ciśnienia gazu, 1000 — 2000 *mm*, są jednak w każdym razie ruchowo i konstrukcyjnie korzystne, gdyż umożliwiają między innemi intensywniejsze wymieszanie i szerszy zakres regulacji, co jest także ważne ze względu na to, że częściej spotyka się mniejszą ilość dużych, a rzadko tylko większą ilość małych palników.

Pewne utrudnienie nadzoru ruchu sta-

[11]) Gas- und Wasserfach, **74**, 946 (1931).

nowi brak przyrządu mierniczego, któryby wprost wykazywał zawartość niespalonych węglowodorów w spalinach. Normalne fizykalne analizatory spalin z komorami dla spalania palnych części spalin wykazują co prawda oddzielnie $CO + H_2$ i CO_2 i usuwają przez to błędy, spowodowane obecnością wodoru w spalinach. Spalenie CO, H_2 i ewentualnie obecnych węglowodorów ma jednak miejsce przed pomiarem CO_2, przez co ostatni ten pomiar zostaje sfałszowany; jeżeli np. spaliny zawierają 10% CO_2 i 2% CO, to analizator wykaże 12% CO_2, z czego trzeba sobie zdać sprawę — jak również z faktu — że znikoma nawet zawartość metanu w spalinach przedstawia duże straty cieplne. Należy bezwarunkowo dążyć do osiągnięcia zupełnego spalania, co przedewszystkiem zależne jest od kształtu i wymiaru komory spalinowej i sposobu doprowadzenia powietrza. W wypadkach, gdzie dokładne opanowanie nadmiaru powietrza natrafia na trudności, lub nawet jest niemożliwe, korzystniej jest pracować raczej z większym nadmiarem, niż z małym nawet brakiem powietrza.

Reasumując, nie przedstawia się metan jako paliwo zbyt wygodne i łatwe do racjonalnego zużytkowania. Wysoka jego wartość opałowa, a temsamem małe wymiary rurociągów i instalacyj na metan, czynią go bardziej korzystnym do transportu na wielkie odległości, niż np. rozpowszechniony bardzo w Niemczech gaz z pieców koksowych. Ze względu na bezwonność metanu konieczne jest jego odoryzowanie, aby móc wykryć nieszczelności rurociągów i instalacyj. Trudności racjonalnego spalania metanu zaczynają się w palniku. Jednostka objętościowa metanu wymaga do spalania przy normalnym nadmiarze powietrza około dziesięciokrotnej objętości powietrza, co uwarunkowuje odpowiednie zdymensjowanie aparatury i może — szczególnie przy uwzględnieniu niekorzystnego pod tym względem stosunku ciśnień — przy większych palnikach spowodować pewne trudności konstrukcyjne.

Jeśli się uwzględni, że normalnie doprowadza się około 10%, najwyżej około 30% całej ilości powietrza, jako powietrze pierwotne, to wynika konieczność doprowadzenia powietrza wtórnego w 7—9-ciokrotnej objętości spalanego gazu — i to najkrótszą drogą w miarę wypalania się gazu. Uwzględniając dalej zasadnicze trudności dobrego wymieszania dwóch gazów (przyczem za płomień uważany jest jeden z tych gazów), wysoką temperaturę zapłonu metanu, krótki czas przebywania poszczególnych cząsteczek gazu w komorze i wkońcu małą szybkość zapłonu — zrozumie się konieczność wielkich komór spalinowych i małych ich obciążeń termicznych, szczególnie wtenczas, gdy chodzi o zupełne spalenie i o duże palniki, pracujące z małym nadmiarem powietrza.

W pewnym wypadku (kocioł systemu Babcock-Wilcox) doprowadzono powietrze od wentylatora częściowo (jako powietrze pierwotne i wtórne) do palników, częściowo (jako dalsze powietrze wtórne) przez kanały w omurowaniu komory wprost do komory. Każdy palnik i każdy kanał posiada osobną zasuwę regulacyjną; istnieje więc w szerokich granicach możliwość regulacji temperatury i kształtu płomienia jak również turbulencji i nadmiaru powietrza.

Przy około 34 $kg/m^2/godz$ obciążenia powierzchni ogrzewalnej leży początek tworzenia się CO. Nadmiar powietrza wynosi — w granicach obciążenia powierzchni ogrzewalnej od 15 do 30 $kg/m^2/godz$ — około 18 do 12%, co odpowiada 9,6 do 10,4% CO_2. Najwyższa temperatura płomienia wynosi około 1520°, średnia temperatura komory około 1200 — 1300°, najwyższe obciążenie komory spalinowej około 230 000 $Kal/m^3/godz$.

Dalsze doświadczenia — w szczególności prace nad racjonalną budową komory spalinowej i palenisk o płaskiej krzywej sprawności są w toku. Należy jednak przy interpretacji wyników uwzględnić, że wszystkie te doświadczenia, nieraz bardzo kosztowne i mozolne, przeprowadzone są z małą ilością kotłów, będących w ciągłym ruchu fabrycznym, co pociąga za sobą pewne ograniczenie w zastosowaniu wyników do kotłów innego typu i innej wielkości.

Inicjatorem tego rodzaju opracowania problemu racjonalnego spalania gazu ziemnego był pan Wicedyrektor Nadinżynier Karol Bauer, któremu składam w tem miejscu podziękowanie za umożliwienie mi powyższych prac, a w szczególnej mierze za cenne rady i wskazówki przy ich przeprowadzeniu.

Streszczenie.

Coraz szersze zastosowanie gazu ziemnego jako paliwa kotłowego wymaga zaznajomienia się z jego charakterystycznemi właściwościami. Dla węgla, oraz niektórych gazów znane są — nieraz szczegółowo — warunki i przebieg racjonalnego spalania. Dla gazu ziemnego natomiast brak dotychczas obszernego zestawienia wszystkich jego cech, interesujących technikę spalania.

Dotychczasowe prace krajowe szły przeważnie w kierunku udoskonalenia konstrukcji samego palnika. Droga ta jest jednak niewystarczająca, gdyż palnik można ocenić tylko w związku z komorą spalinową, co szerzej omówiono.

Zasadniczą częścią składową każdego gazu ziemnego jest metan. W niniejszej pracy zestawiono kilka wartości, charakteryzujących

warunki spalania metanu a mianowicie: Właściwości chemiczne i fizykalne; równania spalenia; wykresy spalania; skład i właściwości gazów spalinowych przy rozmaitych temperaturach i nadmiarach powietrza; straty kominowe w zależności od temperatury spalania, nadmiaru i temperatury powietrza; pojęcie t. zw. intensywności spalania i wynikające z tego wnioski; reakcje zachodzące podczas spalania; warunki ukształtowania się płomienia; wpływ dyfuzji i turbulencji; pojęcie t. zw. szybkości zapłonu i odpowiednie wnioski; warunki doprowadzania powietrza, powietrze pierwotne i wtórne; temperatura spalania; trudności ruchowe, kwestja omurowania i kontroli jakości spalania. Podano przykład kotła parowego przebudowanego na opalanie gazem ziemnym.

ZUSAMMENFASSUNG.

Erdgas als Kesselbrennstoff.

Die sich immer weiter erstreckende Verwendung von Erdgas als Industriebrennstoff erfordert die genaue Erfassung seiner brenntechnischen Besonderheiten. Für Kohle und einige Brenngase sind die Bedingungen und der Verlauf ihrer rationellen Verfeuerung eingehend bestimmt; für Erdgas dagegen fehlt in der inländischen Literatur bisher eine umfassende Darstellung seiner feuerungstechnisch wichtigsten Eigenschaften.

Man war bisher bemüht möglichst vollkommene Brenner zu schaffen; diese Bestrebungen sind jedoch unzureichend, da der industrielle Brenner meist nur im Zusammenhang mit der Brennkammer und den Gesetzen der Wärmeübertragung betrachtet werden darf.

Der hauptsächlichste Bestandteil aller Erdgase ist Methan. In der vorliegenden Arbeit sind einige für die Verbrennung von Methan charakteristische Werte und Umstände dargestellt, und zwar: chemische und physikalische Eigenschaften; Verbrennungsgleichungen; Verbrennungsschaubilder; Zusammensetzung und Eigenschaften der Verbrennungsprodukte bei verschiedenen Temperaturen und Luftüberschüssen; Abgasverluste in Anhängigkeit von Temperatur- und Lufttüberschuss; der Begriff der Verbrennungsintensität und dessen Anwendung; die während der Verbrennung auftreteneden Reaktionen; die Bedingungen der Flammengestaltung; der Einfluss von Turbulenz und Diffusion; die Zündgeschwindigkeit; die Bedingungen der Luftzuführung, Erst- und Zweitluft; Verbrennungstemperatur; Betriebsfragen wie Einmauerung, Verbrennungsüberwachung und schliesslich, als Beispiel, ein auf Erdgasfeuerung umgebauter Dampfkessel.

Preparaty inozytofosforowe

Produits inosite-phosphoriques

S. OTOLSKI

Nadeszło 1 czerwca 1934.

Źródłem otrzymywania preparatów inozytofosforowych są surowce pochodzenia roślinnego, zawierające sole wapnia, magnezu i inne kwasu inozytofosforowego, zwłaszcza sześciofosforowego. W praktyce swojej miałem możność wielokrotnie rozpatrywać i porównywać różne preparaty inozytofosforowe, bądź znajdujące się w handlu, bądź dostarczane mi w postaci prób laboratoryjnych, bądź wreszcie otrzymywane od r. 1917 przezemnie. W obszernej obecnie literaturze, czy to naukowej, czy patentowej, tak w językach obcych, jak w języku polskim, i dotychczasowych pracach moich[1]), nie zwracano dotąd uwagi na różne szczegóły, jakie dają się obserwować przy otrzymywaniu preparatów inozytofosforowych. W pracy niniejszej stawiam sobie właśnie za zadanie temat powyższy i mam nadzieję, że lukę tę choć w części wypełnię. Szczegóły, jakie w pracy niniejszej podaję, są streszczeniem moich obserwacyj z dwustu kilkudziesięciu eksperymentów otrzymywania i analizy preparatów inozytofosforowych.

Szerokie zastosowanie związków inozytofosforowych, jakie w niedalekiej przyszłości przewidywać należy, prowadzić będzie do coraz większej potrzeby poznania techniki przy otrzymywaniu preparatów i powodować będzie potrzebę opracowania strony technologicznej, wzorem tego, jak to mamy obecnie z wieloma artykułami codziennej potrzeby, jak np. z cukrem, który nie odrazu był tym wielkim artykułem, bez jakiego obecnie trudno byłoby się obyć.

Celem przemysłu jest przerób surowców i otrzymywanie wytworów o podniesionej wartości. Możność zużytkowania tanich surowców przy racjonalnym sposobie ich przetwarzania, pozwala na otrzymywanie cennych wytworów, mniej lub więcej niezbędnych w życiu człowieka. Wzrost zapotrzebowania na przeroby w uszlachetnionej formie postępuje ze wzrostem kultury. Wszystko to daje się zastosować do przykładu, z jakim ma-

---

[1]) S. Otolski. Związki Inozytofosforowe. Wydawnictwo Pol. Tow. Chem. Warszawa, 1931 r.

S. Otolski. Z badań nad związkami inozytofosforowemi. Połączenia inozytofosforanu żelaza z amonjakiem i aminami. Roczniki Chem. 12, 621, (1932).

S. Otolski. Rozpuszczalne w wodzie związki inozytofosforowo-żelazowe. Nowiny Lekarskie, 1933.

S. Otolski. Z badań nad związkami inozytofosforowemi. II. Połączenia inozytofosforanu żelaza z solami niektórych oksykwasów. Roczniki Chem. 14, 78, (1934).

my do czynienia przy przerobie surowców dostarczających preparaty inozytofosforowe. Małowartościowe części roślin, lub co ważniejsze, odpadkowe produkty roślinne, jak kuchy lub otręby, służą jako tani surowiec dla otrzymywania wysokowartościowych odżywek czy leków inozytofosforowych, których rozwój fabrykacji przyczynia się do podniesienia stanu higjenicznego i ekonomicznego kraju.

W pracy niniejszej przytoczone są obserwacje, zebrane przy otrzymywaniu preparatów inozytofosforowych. Surowce, których użyto do tego celu, były następujące: 1) kuch konopny, 2) nasiona konopne, 3) otręby pszenne, 4) otręby ryżowe, 5) kuch i łuski słonecznikowe, 6) kuch rzepakowy, 7) otręby sojowe.

Jakkolwiek wszystkie powyższe surowce są dobrym materjałem do otrzymywania preparatów inozytofosforowych, to jednak główna część pracy poświęcona została obserwacjom przy otrzymywaniu preparatów z kuchów konopnych, jako najpodatniejszego w tym względzie materjału. Wśród opisanych niżej preparatów, pierwsze miejsce zajmują nierozpuszczalne i rozpuszczalne w wodzie inozytofosforany wapniowo-magnezowe.

A. Eksperymenty z kuchem konopnym.

Kuch konopny. Kuchy z nasion konopnych, znajdujące się u nas w handlu, są otrzymywane niedbale, gdyż często zawierają obce domieszki, bywają przypalone i są niedostatecznie odolejone. Podczas kiedy nasiona konopne zawierają do 30 — 34% oleju, w kuchach otrzymywanych z nich znajduje się często do 16% oleju. Kuch, zawierający olej, dla otrzymywania preparatów inozytofosforowych jest niezupełnie wygodny i ekonomiczny, gdyż posiadający wartość olej przy produkcji się zatraca i powoduje przy ekstrakcji emulgowanie płynu. Z drugiej strony często cena oleju, jaką się daje osiągnąć, nie pokrywa kosztu operacji odolejania. Kuchy konopne w Polsce produkowane są na południo-wschodzie, w dzielnicy o niskiej kulturze ludności i to jest przyczyną niestarannego otrzymywania kuchów. Kuchy te u nas często znajdują się w handlu w stanie zapleśniałym, co powoduje zmniejszoną zawartość w nich fosforu w formie związków organicznych i co obniża wartość kuchu jako surowca. Kuchy nieraz bywają zleżałe i tu przyjąć pod uwagę należy fakt starzenia się kuchu z jednoczesnym rozkładem substancyj inozytofosforowych pod wpływem czasu, szczególnie przy przechowywaniu kuchów w pomieszczeniach wilgotnych.

Kuch konopny przed ekstrakcją należy badać makroskopowo i przez lupę. Oznaczać w nim należy zawartość wilgoci, oleju, fosforu ogólnego, fosforu organicznego (t. j. w postaci związków organicznych), popiołu i azotu, a przedewszystkiem obcych domieszek.

Przy obserwacji 52 prób kuchów konopnych, badanych od r. 1926 otrzymywano następujące cyfry analityczne:

Wilgoć	2,5 do 15,8%
Olej	8,2 do 16,3%
P ogólny.	1,0 do 2,0%
P organiczny . . .	0,4 do 0,9%
Popiół	6,8 do 13,0%
N	4,5 do 10,9%

Przeważnie przypada w kuchach konopnych polskich: wilgoci 9%, oleju 12%, *P* ogólnego 1,1%, *P* organicznego 0,5%, popiołu 10%, *N* 5%.

W kuchach konopnych po zmieleniu i ekstrakcji benzynowej, znajduje się zwykle: wilgoci 5,4 — 8,9%, oleju 0,7 — 1,0 i *P* ogólnego 1,3 — 2,4%.

Kuchy konopne po trzykrotnem wyługowaniu 1%-owym roztworem kwasu octowego, co ma miejsce po ich przerobie i wyosobnieniu inozytofosforanów, a następnie po wysuszeniu w 50°, zawierają zwykle:

Wilgoci	5,0 — 6,6%
Oleju	6,0 — 10,5%
P ogólnego.	0,2 — 0,6%

Przy badaniu kuchów konopnych przed trzykrotną ekstrakcją 1%-owym roztworem kwasu octowego i po tej ekstrakcji, otrzymano następujące cyfry:

P ogólny w % przed	po	*N* w % przed	po
1,2	0,4	4,8	4,8
2,0	0,5		
1,5	0,5		
1,2	0,5		
1,2	0,6		

Obserwacje wykazały, że zawartość *P* ogólnego w kuchach wynosi przeciętnie 1,1%, zaś po ekstrakcji trzykrotnej 1%-owym roztworem kwasu octowego i po wysuszeniu pozostaje *P* ogólnego przeciętnie 0,5%. Z powyższego wynika, że do płynu poekstrakcyjnego przechodzi około 0,6% *P* ogólnego, lecz z tej ilości część tylko *P*, nawet przy najstaranniej prowadzonej preparatyce, daje się uzyskać w postaci preparatów inozytofosforowych. Dodać tu należy, że przy zbyt długotrwale prowadzonej ekstrakcji kuchu daje się obserwować rozkład substancji inozytofosforowej przez śledzenie zmniejszania się w płynie poekstrakcyjnym ilości *P* organicznego na korzyść *P* nieorganicznego.

Preparaty z kuchu konopnego.

Przeprowadzono 128 eksperymentów otrzymywania związków inozytofosforowych w po-

staci różnych preparatów, jak soli wapniowo-magnezowej nierozpuszczalnej i rozpuszczalnej w wodzie, soli żelazowej i jej połączeń, soli sodowej w substancji stałej lub płynnej. Przeprowadzono badania nad sposobem ekstrakcji i nad składem płynu poekstrakcyjnego, nad sposobem wytrącania i doborem odczynników strącających, nad zamianą preparatów nierozpuszczalnych w rozpuszczalne w wodzie, zanalizowano wiele płynów poekstrakcyjnych i otrzymanych z nich preparatów. Niektóre eksperymenty przeprowadzono na małą skalę laboratoryjną, niektóre jednak na skalę półfabryczną, przyczem zaobserwowano, że z kuchów konopnych otrzymuje się do 4% nierozpuszczalnych w wodzie preparatów inozytofosforowych. Otrzymano również kilkakrotnie z powyższych preparatów inozyt, który następnie zanalizowano.

Przeanalizowano 174 preparaty, otrzymane różnemi sposobami, a przedstawiające nierozpuszczalną w wodzie sól wapniowo-magnezową. Metody stosowane do otrzymywania tych preparatów sprowadzają się zasadniczo do ekstrakcji mielonego kuchu konopnego rozcieńczonemi kwasami i strącania związków inozytofosforowych alkaljami, względni płynami organicznemi, a następnie, po przemyciu wodą, do suszenia i mielenia. Preparaty takie tylko w pewnej części są rozpuszczalne w wodzie.

Przy analizie nierozpuszczalnych w wodzie preparatów uzyskano liczby procentowe w następujących granicach:

Wilgoć	w 105°	. . . .	7,9 — 29,5
P w produkcie suszonym w	40°	ogólny .	10,1 — 17,2
	„	organiczny	8,0 — 15,1
	105°	ogólny .	11,8 — 19,1
	„	organiczny	9,0 — 16,2
Popiół			43,9 — 66,3
Ca			6,8
Mg			4,9
Inozyt			11,2

Przeanalizowano pozatem 41 preparatów, otrzymanych kilkoma odmiennemi sposobami, prowadzącemi do wymiany soli wapniowo-magnezowej na sól o wyższej zawartości wapnia i mniejszej magnezu. Przy analizie tej kwaśnej soli inozytofosforowej rozpuszczalnej w wodzie uzyskano liczby procentowe w następujących granicach:

Wilgoć	w 105°	. . . .	4,6 — 20,0
P w produkcie suszonym w	40°	ogólny .	13,3 — 21,2
	„	organiczny	9,0 — 20,9
	105°	ogólny .	15,8 — 23,8
	„	organiczny	10,6 — 21,8
Popiół			45,1 — 62,5
Ca			6,2 — 12,9
Mg			0,7 — 2,4

Na zasadzie wielokrotnych obserwacyj preparatów przedstawiających sole wapniowo-magnezowe, z jednej strony obojętne, t. j. nierozpuszczalne w wodzie, z drugiej strony kwaśne, t. j. w wodzie rozpuszczalne, należy przyjść do wniosku, że odpowiedniemi dla dobrych preparatów[2]) są następujące cyfry procentowe:

Preparaty inozytofosforowe z kuchu konopnego (sole wapniowo - magnezowe).

%	Nierozpuszczalne w wodzie	Rozpuszczalne w wodzie
Wilgoć w . 105° . .	15,0	5,0
P ogólny w 40° . .	16,5	22,5
P organiczny 40° . .	14,0	21,5
P ogólny . 105° . .	19,0	23,7
P organiczny 105° . .	15,5	22,6
Popiół	53,0	59,0
Ca	6,5	12,0
Mg	4,5	1,0

B. Eksperymenty z odtłuszczonemi nasionami konopnemi.

Nasiona konopne. Odtłuszczone nasiona konopne są lepszym surowcem dla otrzymywania preparatów inozytofosforowych niżli kuchy konopne. Kuchy bowiem zawierają zwykle dużą ilość oleju, przy prasowaniu często zostają przypalone i bardzo często zawierają domieszki bezwartościowych ciał obcych. Nasiona konopne przy ekstrakcji benzynowej dają zielonej barwy olej, kiedy natomiast olej otrzymywany z kuchów zwykle bywa ciemny i źle klarujący się. Olej znów otrzymywany z nasion konopnych, pomimo że jest materjałem bardzo ładnym i nadającym się do różnych celów technicznych, jest trudny do zbycia ze względu na cenę konkurencyjną innych tłuszczów. Kuch konopny jako materjał pospolity w handlu, pomimo że jest surowcem mniej wygodnym dla produkcji inozytofosforanów, jest więcej ekonomiczny od nasion. Zmiażdżone nasiona konopne po ekstrakcji benzynowej zawierają zwykle poniżej 1% tłuszczu i mają wygląd mało zabarwionego sypkiego proszku.

Preparat z nasion konopnych odtłuszczonych. Po odtłuszczeniu nasion konopnych, t. j. po oddzieleniu około 24,6% oleju, nasiona przy ekstrakcji kwasowej wchłaniają wiele więcej płynu, niżli to ma miejsce przy ekstrakcji kuchu konopnego. Przy strącaniu płynu poekstrakcyjnego z nasion konopnych otrzymuje się preparat ładniejszy, w większej procentowo ilości, niżli to bywa przy kuchu. Zasadniczej różnicy między preparatami otrzymywanemi z kuchów konopnych i z nasion konopnych odtłuszczonych nie bywa.

[2]) Teoretyczne dane procentowej zawartości części składowych związków inozytofosforowych podane są w monografji: S. Otolski. Związki Inozytofosforowe. Wydawnictwo Pol. Tow. Chemicznego, Warszawa, 1931.

C. Eksperymenty z otrębami pszennemi.

Otręby pszenne. Otręby pszenne są bardzo dobrym i dostępnym surowcem dla otrzymywania preparatów inozytofosforowych. Dodatnią stroną otrąb jest to, że nie są one tłuste, ujemną jednak stroną jest zawartość w otrębach substancji kleistej, powodującej mętne ekstrakcje kwasowe i zanieczyszczone strąty, jakie się otrzymuje przy alkalizacji płynów poekstrakcyjnych. Zawartość *P* w otrębach pszennych wynosi zwykle około 2%.

Preparaty z otrąb pszennych. Przeprowadzono pięć eksperymentów otrzymywania preparatów inozytofosforowych z otrąb pszennych. Preparaty te przedstawiały sole wapniowo-magnezowe nierozpuszczalne i rozpuszczalne w wodzie. Przeprowadzono badania nad sposobem ekstrakcji i nad składem płynu poekstrakcyjnego, nad sposobem wytrącania i doborem odczynników strącających, nad przeprowadzeniem preparatów nierozpuszczalnych w rozpuszczalne w wodzie, zanalizowano płyny poekstrakcyjne i otrzymane z nich preparaty, czyli przeprowadzono te same studja, jakie są podane i opisane przy preperatach z kuchu konopnego.

Sposoby otrzymywania preparatów inozytofosforowych z otrąb sprowadzają się zasadniczo, jak i przy kuchu konopnym, do ekstrakcji rozcieńczonemi kwasami i strącania alkaljami, a następnie, po przemyciu wodą, do suszenia i mielenia. W ten sposób otrzymywano, jak i przy kuchu konopnym, preparaty nierozpuszczalne zasadniczo w wodzie. Wydajność preparatów nierozpuszczalnych z otrąb jest bliska wydajności z kuchu, jednak jest cokolwiek niższa, zwykle bywa około 3%.

Przy analizie tych nierozpuszczalnych preparatów uzyskano liczby procentowe w następujących granicach.

Wilgoć	w 105^0	....	15,5 — 29,5
P w produkcie suszonym	w 40^0	ogólny .	12,7 — 14,9
	„	organiczny	11,2 — 13,6
	105^0	ogólny .	17,6 — 18,0
	„	organiczny	13,3 — 17,0
Popiół			51,1 — 57,7
Ca			7,0
Mg			7,8

Część preparatów nierozpuszczalnych przerobiono na rozpuszczalne w wodzie przez zamianę w soli wapniowo-magnezowej znacznej części *Mg* na *Ca*, otrzymując przytem sól kwaśną. Przy analizie tych rozpuszczalnych w wodzie preparatów uzyskano liczby procentowe w następujących granicach.

Wilgoć	w 105^0	....	9,6 — 16,9
P w produkcie suszonym	w 40^0	ogólny .	14,0 — 18,8
	„	organiczny	12,8 — 17,9
	105^0	ogólny .	15,5 — 21,5
	„	organiczny	14,3 — 20,3
Popiół			58,6

Z powyższych liczb analitycznych dla preparatów inozytofosforowych, otrzymywanych z otrąb pszennych, widoczne jest, że preparaty otrzymywane z otrąb i z kuchu konopnego mało zasadniczo różnią się między sobą.

D. Eksperymenty z otrębami ryżowemi.

Otręby ryżowe. Jednym z surowców preparatów inozytofosforowych są łuski ryżowe. Są one materjałem dostępnym, gdyż znajdują się na rynku handlowym, jako odpadek przy łuszczeniu ryżu. Otręby ryżowe jednak mają tę ujemną stronę, że są twarde i do ekstrakcji muszą być uprzednio dobrze zmielone.

Preparaty z łusek ryżowych. Przeprowadzonoek dwa sperymenty. Preparaty otrzymane przedstawiały sole wapniowo-magnezowe kwasu inozytofosforowego, nierozpuszczalne i rozpuszczalne w wodzie. I tu, jak przy preparatach z kuchu konopnego, z nasion konopnych i z otrąb pszennych, przeprowadzono możliwie szczegółowe obserwacje. Preparatu nierozpuszczalnego w wodzie otrzymano 1,8%, a zaś rozpuszczalnego w wodzie już tylko 0,9%.

Przy analizie preparatu nierozpuszczalnego w wodzie uzyskano liczby procentowe następujące:

Wilgoć	w 105^0	....	14,8
P w produkcie suszonym	w 40^0	ogólny .	15,3
	„	organiczny	11,2
	105^0	ogólny .	18,0
	„	organiczny	13.2
Popiół			60,1

Z powyższych liczb analitycznych preparatu inozytofosforowego z łusek ryżowych, widoczne jest, że wydajność łusek ryżowych jest niższa, niż bywa to przy kuchu konopnym i że wygląd i skład preparatu nierozpuszczalnego w wodzie jest zbliżony do preparatów z kuchu konopnego.

E. Eksperymenty z kuchem i łuskami słonecznikowemi.

Kuch i łuski słonecznikowe. Kuch i łuski słonecznikowe mogą być uważane, narówni z innemi już opisanemi surowcami, za odpowiedni materjał do otrzymywania preparatów inozytofosforowych. Ujemną jednak stroną ich jest barwnik słonecznikowy, który przechodzi do ekstrakcji i trudno się odmywa od otrzymywanych preparatów. Jak kuch, tak i łuski słonecznikowe przed ekstrakcją kwasową muszą być drobno zmielone, inaczej

bowiem nie dają się dobrze ekstrahować. Zawartość *P* w kuchu słonecznikowym bywa około 1,3%.

Preparaty z kuchu i łusek słonecznikowych. Przeprowadzono trzy eksperymenty. Preparaty otrzymywane przedstawiały sole wapniowo-magnezowe kwasu inozytofosforowego nierozpuszczalne w wodzie. Przeprowadzono, jak i przy innych surowcach, obserwacje różnych faz ekstrakcji kwasowej i strącania przy pomocy alkaljów. Preparaty te, pomimo kilkakrotnego rozpuszczania w kwasach i strącania alkaljami, pozostawały ciemno zabarwione. Wydajność preparatu z łusek słonecznikowych jest podobna do takowej kuchu konopnego; sięga ona około 4%.

Przy analizie tych nierozpuszczalnych w wodzie preparatów uzyskano następujące liczby procentowe.

Wilgoć	w 105⁰		11,1 — 16,5
P w produkcie suszonym	w 40⁰	ogólny	14,6 — 16,3
	„	organiczny	8,2 — 10,4
	105⁰	ogólny	17,5 — 18,0
	„	organiczny	9,3 — 12,1

Z nielicznych coprawda eksperymentów sądzić należy, że z łusek słonecznikowych otrzymuje się preparaty z dość dobrą wydajnością, o mniejszej jednak wartości z racji ich zabarwienia. Zawartość fosforu w preparatach z kuchu niewiele się różni od zawartości tegoż w preparatach z innych surowców.

F. Eksperymenty z kuchem rzepakowym.

Kuch rzepakowy. Kuch rzepakowy dla otrzymywania preparatów inozytofosforowych w naszych polskich warunkach jest surowcem bardzo dostępnym. Surowiec ten jednak nie jest wygodny, gdyż przy ekstrakcji kwasowej daje płyny mętne, niezupełnie odpowiednie do strącania alkaljami. Zawartość w kuchu rzepakowym sięga około 1,2% *P* i około 10,8% oleju.

Preparat z kuchu rzepakowego. Preparat nierozpuszczalny w wodzie otrzymano w małej wydajności, bo tylko 1,7% względem użytego kuchu. Preparat był nieco zabarwiony i zawierał procentowo:

Wilgoci	w 105⁰	7,9
P ogólnego w produkcie suszonym	w 40⁰	16,3
	w 105⁰	17,7

Preparat ten mało się różnił od preparatu z kuchu konopnego.

G. Eksperymenty z otrębami soja.

Wchodzący w szersze zastosowanie olej sojowy spowodował powstanie wielu plantacyj rośliny soja. Obecnie jesteśmy w posiadaniu znacznych ilości odpadków z nasion soi, pozostających po otrzymaniu oleju. Odpadki te nadają się do wydobywania z nich preparatów inozytofosforowych. Zupełnie dobrym odpadkiem dla tego celu są otręby sojowe. Otręby te zawierają 0,7% *P*.

Preparaty z otrąb sojowych. Przeprowadzono dwa eksperymenty otrzymywania soli wapniowo-magnezowych kwasu inozytofosforowego. Otrzymano produkty mało różniące się od preparatów z kuchów konopnych. Ilość otrzymanego preparatu w stosunku do otrąb wyraża się cyfrą 1,3% nierozpuszczalnego i tylko 0,7% preparatu rozpuszczalnego w wodzie. Przy analizie tych produktów uzyskano następujące cyfry procentowe.

Preparat	Wilgoć w 105⁰	*P* w produkcie suszonym w 40⁰ ogólny	organiczny	w 105⁰ ogólny	organiczny
nierozpuszczalny w wodzie	6,4 — 12,3	8,1—13,4	7,9—12,0	8,6—14,1	8,4—13,7
rozpuszczalny w wodzie			20,8		

Prawdopodobnie przy większej ilości eksperymentów otrzymanoby preparaty sojowe bliskie preparatom z kuchów konopnych, z mniejszą zapewne wydajnością.

*
* *

Dane, jakie uzyskano przy otrzymywaniu i analizie preparatów inozytofosforowych z siedmiu powyższych roślinnych surowców, prowadzą do zaznaczonego już wniosku, że najodpowiedniejszym dla produkcji surowcem jest kuch konopny. Nie wyklucza to jednak przypuszczenia, że również i inne surowce, jak otręby pszenne, przy odpowiednim sposobie produkcji, mogą okazać się matrjałem wygodnym i ekonomicznym.

Otrzymywanie preparatów inozytofosforowych.

Różne sposoby otrzymywania różnych preparatów inozytofosforowych w Polsce zastrzeżone są patentami [3]) tak szeroko, że bro-

---

[3]) Patenty polskie:

Nr. 11053, kl. 30 h_2. Sposób otrzymywania substancyj organicznych, zawierających fosfór z roślin i nasion, szczególnie roślin oleistych lub ich wytłoczyn. Udz. 24.IX1929.

Nr. 13719, kl. 30 h_2. Sposób otrzymywania związków inozytofosforowych. Udz. 9.V 1931.

Nr. 14184, kl. 30 h_2. Sposób otrzymywania zawierających fosfór substancyj organicznych z roślin i nasion, zwłaszcza z roślin oleistych lub ich wytłoczyn. Udz. 16.VII 1931.

Nr. 14185, kl. 30 h_2. Sposób otrzymywania łatwo rozpuszczalnych w wodzie zawierających fosfór substancyj organicznych z roślin i nasion, zwłaszcza roślin oleistych lub ich wytłoczyn. Udz. 16.VII 1931.

Nr. 17486, kl. 30 h_2. Sposób otrzymywania łatworozpuszczalnych w wodzie substancyj organicznych zawierają-

nią w wielkiej mierze praw posiadaczy patentów. Umiejętność produkcji preparatów inozytofosforowych polega nietylko na posiadaniu zasady sposobu otrzymywania, lecz w znacznej mierze, i to jest głównie wartościowe przy produkcji, na zainstalowaniu odpowiedniej aparatury, na jakiej się pracuje. Możliwie daleko posunięta automatyzacja i sprawność aparatury rozstrzyga o rentowności otrzymywanych preparatów. Przy uwzględnieniu tych warunków sprawa produkcji inozytofosforanów na małą skalę nie może mieć wartości przemysłowej, a nieracjonalna i mała produkcja może się stać wkrótce zawodna. I tu jeszcze raz pozwolę sobie przypomnieć pierwsze początki otrzymywania cukru z buraków cukrowych i obecny stan produkcji cukru, uniemożliwiający fabrykowanie go na małą skalę.

Fabrykacja preparatów inozytofosforowych, które przedstawiają sole wapniowo-magnezowe kwasu inozytofosforowego, daje się zasadniczo opisać w sposób następujący:

Mielenie i automatyczne odsiewanie surowca.

Automatyczne przenoszenie mielonego surowca i ładowanie do ekstraktorów.

Ługowanie w bateryjnie zgrupowanych ekstraktorach i przeprowadzanie płynów poekstrakcyjnych do kadzi strącalnianej.

Strącanie w kadzi z mechanicznem mieszadłem, ogrzewaniem parowem i automatycznym, stałym i równomiernym dopływem alkaljów.

Przeprowadzanie płynu ze strątem przy pomocy pompy i przewodu doprowadzającego płyn strącony do prasy filtracyjnej dla oddzielania i odmywania wodą wartościowego osadu.

Suszenie nierozpuszczalnego w wodzie osadu, przedstawiającego preparat inozytofosforowy, w suszarni z automatem posuwającym wysychające produkty.

Mielenie i sianie nierozpuszczalnego w wodzie obojętnego inozytofosforanu wapniowo-magnezowego.

Rozpuszczanie w odpowiednim kwaśnym płynie obojętnego inozytofosforanu wapniowo-magnezowego w aparacie kwasoodpornym podgrzewanym parą, z mechanicznem mieszadłem.

cych fosfór, z roślin i nasion, zwłaszcza oleistych, lub ich wytłoczyn. Udz. 18.X 1932.

Nr. 18239, kl. 12 o 26/01. Sposób otrzymywania soli metali alkalicznych kwasu inozytofosforowego z substancyj organicznych, zawierających fosfór, zwłaszcza z roślin oleistych lub ich wytłoczyn. Udz. 31.III 1933.

Nr. 18240, kl. 30 h2. Sposób przeprowadzania inozytofosforanu żelazowego w stan łatwo rozpuszczalny. Udz. 31.III 1933.

Nr. zgłoszenia P. 40019. Sposób przeprowadzania inozytofosforanu żelaza w stan łatwo rozpuszczalny. Zgł. 8.III 1933.

Automatyczne odsączanie kwaśnych roztworów przez odpowiednie sączki próżniowe.

Automatyczne mieszanie i strącanie w kadziach z mieszadłami filtrowanych roztworów alkoholem, dopływającym z zamkniętych i chłodzonych zbiorników.

Zbieranie strątów i odmywanie ich alkoholem w prasie filtracyjnej lub na sączkach próżniowych.

Suszenie i uwalnianie od resztek alkoholu w aparacie próżniowym osadów, przedstawiających preparat kwaśnego inozytofosforanu magnezowo-wapniowego rozpuszczalnego w wodzie.

Mielenie wysuszonego preparatu, przedstawiającego kwaśny inozytofosforan wapniowo-magnezowy, rozpuszczalny w wodzie.

Automatyczne zbieranie ścieków alkoholowych z prasy filtracyjnej do zbiornika i neutralizacja tych płynów ściekowych.

Przepompowywanie zneutralizowanych ścieków alkoholowych, oddzielanie na prasie filtracyjnej od bezwartościowych osadów i automatyczne odprowadzanie filtrowanych ścieków alkoholowych do aparatu dystylacyjnego.

Oddystylowanie alkoholu do zamkniętych zbiorników.

Jak widać z powyższego fabrykacja preparatów inozytofosforowych prowadzona być może racjonalnie tylko przy odpowiedniej instalacji fabrycznej, przy odpowiedniej automatyzacji, z zachowaniem warunku kontroli używanego i regenerowanego spirytusu.

Pobrane w Polsce patenty na otrzymywanie związków inozytofosforowych (p. odnośnik 3) dotyczą preparatów wapniowo-magnezowych nierozpuszczalnych, jak również rozpuszczalnych w wodzie, otrzymywanych sposobem ekstrakcji kwasowej i strącania alkaljami, bądź alkoholem lub acetonem, przy dodatku środków konserwujących, przy uprzedniem odmywaniu surowców alkaljami, przy dodatku do ekstrakcji, czy do kwasowych roztworów soli wapnia i strącania płynami organicznemi, również dotyczą one otrzymywania soli żelazowej, przeprowadzania jej w sole sodowe, jak również przeprowadzania soli żelazowej nierozpuszczalnej w wodzie w sole kompleksowe rozpuszczalne z aminami z jednej strony, a z drugiej z solami oksykwasów.

Sposoby otrzymywania preparatów inozytofosforowych.

Otrzymywanie preparatów inozytofosforowych dzieli się na dwie zasadnicze części, na: 1) ekstrakcję, t. j. ługowanie surowców i 2) wydzielanie związków inozytofosforowych z płynów poekstrakcyjnych.

Preparaty inozytofosforowe, przedstawiające sole wapniowo-magnezowe, dzielą się na:

1) nierozpuszczalne i 2) rozpuszczalne w wodzie.

Preparaty, w pracy mej opisane, przedstawiające inne sole inozytofosforowe, dają się otrzymywać z soli wapniowo-magnezowych i dzielą się na: 1) przedstawiające rozpuszczalny w wodzie kwas inozytofosforowy, 2) przedstawiające sól żelazową nierozpuszczalną, 3) przedstawiające sole żelazowe kompleksowe rozpuszczalne w wodzie, 4) przedstawiające rozpuszczalną w wodzie sól sodową. (Preparatów innych soli inozytofosforowych tu nie zaliczam).

A.

Ekstrakcja (ługowanie surowców).

Zmielony i ewentualnie odtłuszczony surowiec poddaje się ługowaniu płynem ekstrakcyjnym w ciągu sześciu dni w temperaturze pokojowej. Surowiec umieszczony w kadziach zalewa się naprzód trzema częściami płynu ekstrakcyjnego na trzy dni, następnie, po zlaniu pierwszego nalewu, zalewa się dwiema częściami płynu ekstrakcyjnego na dwa dni i trzeci raz zalewa się też dwiema częściami płynu ekstrakcyjnego na jeden dzień. Płyny poekstrakcyjne zlewa się w ciągu nocy, między jednym i drugim nalewem przy zwykłem otwarciu kranów spustowych przez kwasoodporne rynny ściekowe do kadzi strącalnianej. Jako płyn ekstrakcyjny służą rozcieńczone kwasy, najlepiej 1%-owy kwas octowy z dodatkiem 0,5% handlowej formaliny. Wyługowany surowiec niezwłocznie usuwa się i spala lub wywozi na pole, zakopując w ziemi, jako nawóz, gdyż pozostawiony na powietrzu wilgotny surowiec staje się wielkiem siedliskiem much. Połączone płyny poekstrakcyjne, których otrzymuje się 6 części (siódma część przy tym sposobie ekstrakcji pozostaje wsiąknięta w surowiec) zlewa się do kadzi strącalnianej, gdzie przy zadaniu alkaljami wydziela się zawarte w płynie substancje inozytofosforowe. Stosowanie mniejszych ilości płynu ekstrakcyjnego nie prowadzi do celu.

B.

I. Preparaty nierozpuszczalne w wodzie.

Obojętny inozytofosforan wapniowo-magnezowy. Połączone kwaśne płyny poekstrakcyjne zadaje się alkaljami w nadmiarze: 1) amonjakiem płynnym lub gazowym, 2) sodą lub ługiem sodowym, 3) wodą wapienną i octanem wapnia, 4) alkoholem lub acetonem. W zależności od wyboru odczynników można nazwę nadać metodzie, jaką się pracuje. Metody te dają inozytofosforany wapniowo-magnezowe nierozpuszczalne w wodzie. Po strąceniu otrzymane na prasie filtracyjnej osady rozpuszcza się w rozcieńczonych kwasach, dodaje węgla odbarwiającego i ponownie wytrąca alkaljami w celu oczyszczenia. Otrzymane preparaty suszy się w suszarce z automatycznem przesuwaniem w miarę ich wysychania. Przy ekstrakcji wszystkich wspomnianych wyżej surowców roślinnych otrzymuje się preparaty mniej więcej podobne. Przy kuchu konopnym otrzymuje się około 4% preparatu. W celu wytrącenia inozytofosforanów przy pomocy alkoholu lub acetonu płyn poekstrakcyjny zagęszcza się do 1/6 początkowej objętości.

Według patentu polskiego Nr. 11053, kl. 30 h_2, 100 *kg* kuchu konopnego rozdrabnia się i poddaje ekstrakcji zapomocą 300 *kg* wodnego rozczynu kwasu octowego lub kwasu solnego z dodatkiem aldehydu mrówkowego. Płyny poekstrakcyjne doprowadza się do odczynu zasadowego i do wytrącenia substancji fosforowej, przy pomocy ługu sodowego lub amonjaku, lub mleka wapiennego, lub mleka magnezowego, a otrzymany osad, po oddzieleniu od płynu, rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie solnym. Otrzymany roztwór odbarwia się węglem i ponownie doprowadza do odczynu alkalicznego w celu otrzymania substancji zawierającej fosfór, którą wreszcie oddziela się od płynu na sączkach próżniowych i poddaje suszeniu w umiarkowanej ciepłocie.

Według patentu polskiego Nr. 13719, kl. 30 h_2, z wyjściowego materjału najpierw usuwa się ciała białkowate zapomocą alkaljów lub roztworu chlorku sodowego, poczem dopiero poddaje się działaniu kwasu solnego.

Według patentu polskiego Nr. 14184, kl. 30 h_2, zadawanie wyciągów substancji organicznej zawierającej fosfór uskutecznia się zapomocą alkoholu lub acetonu, poczem strącony osad oddziela się, przemywa i suszy.

Inozytofosforan żelazowy. Nierozpuszczalny w wodzie obojętny inozytofosforan wapniowo-magnezowy, otrzymany sposobem ekstrakcji kuchu konopnego rozcieńczonym kwasem octowym i strącenia węglanem sodu, rozpuszcza się w 10%-owym kwasie solnym. Przefiltrowany roztwór umieszcza się w naczyniu z mieszadłem mechanicznem i zadaje przy wkraplaniu roztworem chlorku żelazowego w kwasie solnym. Po dodaniu nadmiaru chlorku żelazowego, co sprawdza się w małej próbie przez zadawanie roztworem rodanku amonu, płyn miesza się jeszcze czas pewien i następnie utworzony kremowej barwy, galaretowaty osad zbiera się na filtrze próżniowym, odmywa wodą od chlorków i suszy w 103°. Wysuszony produkt miele się na proszek. Proszek ten zawiera jeszcze nieznaczną ilość wilgoci, a zawartość w nim *P* i *Fe* wyraża się stosunkiem 100 : 120.

II. Preparaty rozpuszczalne w wodzie.

Kwaśny inozytofosforan magnezowo-wapniowy. Nierozpuszczalny w wodzie

obojętny inozytofosforan wapniowo-magnezowy, otrzymany jedną z wyżej podanych metod, rozpuszcza się w półstężonych kwasach mineralnych, utrzymując nieznaczny nadmiar kwasu, zadaje węglem odbarwiającym i jedną z soli wapniowych i po przefiltrowaniu wytrąca alkoholem lub acetonem, a następnie szybko się suszy. I tu, w zależności od użytego do rozpuszczenia kwasu i strącalnika, można zastosować różną nazwę metody. Utworzony pod wpływem alkoholu osad oddziela się i odmywa na prasie filtracyjnej i wreszcie suszy w suszarce z automatycznem przesuwaniem.

Według patentu polskiego Nr. 14185, kl. 30 h_2, produkt łatwo i całkowicie rozpuszczalny otrzymuje się przez częściowe zastąpienie magnezu. Według przykładu I. 1000 cz. wytłoczyn nasion oleistych ekstrahuje się 3000 cz. kwasu solnego w obecności 15 cz. chlorku wapnia, przesącz zagęszcza się przy zmniejszonem ciśnieniu i po odbarwieniu węglem zadaje się alkoholem lub acetonem. Strącony związek oddziela się i po przemyciu suszy w temperaturze umiarkowanej. Według przykładu II. 100 cz. substancji organicznej, zawierającej fosfór, znajdującej się w wytłoczynach, np. rzepaku, konopi, łusek ryżowych otrąb ryżowych, otrzymanej przez ekstrakcję kwasową i strącenie alkaljami, rozpuszcza się w 250 cz. 10%-owego kwasu solnego, roztwór odbarwia się przez ogrzewanie z węglem i po sączeniu miesza się z roztworem 15 — 30 części chlorku wapnia. Klarowny płyn zadaje się alkoholem lub acetonem, poczem powstały osad oddziela się i suszy w temperaturze umiarkowanej. Otrzymany produkt łatwo i całkowicie rozpuszcza się w wodzie w stosunku jednej części substancji na dwie części wody.

Według patentu polskiego Nr. 17486, kl. 30 h_2 kwaśny płyn, otrzymany z ekstrakcji surowca roślinnego, zadaje się taką ilością jakiegokolwiek związku wapnia, np. tlenku wapnia lub soli wapniowej kwasu organicznego, która nie wystarcza do całkowitego zobojętnienia płynu poekstrakcyjnego, a przy której pomimo utrzymania kwaśnego odczynu płynu poekstrakcyjnego powstaje osad soli kwasu inozytofosforowego o takim składzie, że zamiana na kwaśną rozpuszczalną sól może być wykonana bezpośrednio i bez jakichkolwiek zabiegów dodatkowych, jedynie przez rozpuszczenie osadu w kwasie mineralnym i strącenie alkoholem.

III. Inne preparaty rozpuszczalne w wodzie.

Kwas inozytofosforowy. Klarowny płyn poekstrakcyjny zadaje się roztworem octanu miedzi w ilości potrzebnej do pełnego strącenia. Przy kuchu konopnym wypada zużyć 28 *g* octanu miedzi w roztworze dowolnego stężenia na każde 6 *l* uzyskanego płynu poekstrakcyjnego i otrzymanego z 1 *kg* kuchu. Po opadnięciu osadu, płyn wraz z osadem sączy się przez prasę filtracyjną i osad wymywa się w prasie wodą gorącą do zupełnego usunięcia rozpuszczalnej soli miedziowej. Odmyty wilgotny osad zawiesza się w ciepłej wodzie i do zawiesiny, mieszanej przy pomocy mieszadła mechanicznego, wprowadza się gazowy siarkowodór do chwili pełnego strącenia miedzi w postaci siarczku, poczem płyn z osadem sączy się znów przez prasę filtracyjną, zebrany w prasie siarczek wymywa się ciepłą wodą do zaniku fosforu w wodzie odciekającej. Siarczek miedzi regeneruje się na octan. Płyn, wolny od miedzi, zadaje się węglem odbarwiającym, zagęszcza do dowolnego stężenia i filtruje. Płyn o c. gat. 1,45 odpowiada zawartości 42,5% kwasu inozytosześciofosforowego.

Tym sposobem otrzymuje się preparat płynny, z którego przy pomocy alkoholu udaje się strącić kwas inozytofosforowy w postaci stałej. W tym celu do trzykrotnej objętości alkoholu 96%, przy zastosowaniu mechanicznego mieszadła, wpuszcza się kroplami stężony roztwór kwasu inozytofosforowego. Po opadnięciu osadu, alkohol syfonuje się, a osad wielokrotnie wymywa się i rozciera z alkoholem, aż do otrzymania sypkiej, białej substancji. Tę ostatnią suszy się w 80° i miele na proszek, dosusza jeszcze w tej temperaturze i sieje przez sito. Otrzymuje się w ten sposób około 1% preparatu w stosunku do użytego kuchu konopnego. Preparat ten ma wygląd białego, ciężkiego proszku, rozpuszczalnego w wodzie i zawiera tylko około 22% *P* ogólnego przy 5% wilgoci.

Sposób powyższy zgodny jest z patentem pobranym przez Posternaka jeszcze w roku 1904[4]).

Preparaty inozytofosforanowo-żelazowe rozpuszczalne w wodzie. Preparaty te istnieją dwojakiego rodzaju.

Według patentu polskiego Nr. 18240, kl. 30 h_2, otrzymuje się rozpuszczalne w wodzie związki inozytofosforanu z amonjakiem i z aminami pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowemi.

Sposób otrzymywania przedstawia się następująco: 100 cz. starannie oczyszczonego inozytofosforanu żelazowego zadaje się 500 cz. wody i w temperaturze bliskiej wrzenia, przy energicznem mieszaniu, wprowadza się stopniowo 100 cz. wodzianu piperazyny. Wkrótce rozpuszcza się inozytofosforan żelaza, dający ciemny i przezroczysty brunatno-czerwony roztwór inozytofosforanu żelazowo-piperazynowego, który drogą sączenia oddziela się od resztek osadu, a następnie stęża się na łaźni

[4]) Pat. niem. 147969.

wodnej do konsystencji cieczy syropowatej, przy suszeniu której otrzymuje się brunatno zabarwiony proszek.

W sposób zupełnie identyczny otrzymuje się połączenia z amonjakiem lub innemi aminami.

Według patentu polskiego zgłoszonego za Nr. 40019 w dn. 8 marca 1933 r. otrzymuje się rozpuszczalne w wodzie związki inozytofosforanu żelaza z solami niektórych oksykwasów.

Sposób otrzymywania tych zespolonych soli przedstawia się następująco. 10 cz. inozytofosforanu żelaza dodaje się do ogrzewanego roztworu 5 cz. cytrynjanu sodu w 15 cz. wody. Z chwilą, kiedy inozytofosforan żelaza przestanie się rozpuszczać i otrzyma się przezroczysty żółtawo-zielony roztwór soli złożonej, roztwór ten, po uprzedniem oddzieleniu od nadmiaru inozytofosforanu żelaza, odparowuje się do gęstości syropu i pozostałość poddaje się suszeniu, przyczem otrzymuje się preparat w postaci pięknych, przezroczystych, zielonkawych łusek, rozpuszczalnych w wodzie.

W podobny sposób otrzymuje się sole złożone inozytofosforanu żelaza z solami innych oksykwasów.

Preparaty inozytofosforanu sodu. Prócz rozpuszczalnych w wodzie preparatów, przedstawiających kwaśny inozytofosforan wapniowo-magnezowy, w praktyce mają zastosowanie preparaty, przedstawiające sól sodową kwasu inozytofosforowego.

Według patentu polskiego Nr. 18239, kl. 12o, 26/01 preparat, przedstawiający inozytofosforan sodu, otrzymuje się w następujący sposób.

Otrzymany z ekstrakcji kwasowej surowca przez strącenie alkaljami, preparat nierozpuszczalny w wodzie, przedstawiający obojętną sól wapniowo-magnezową, rozpuszcza się w 10%-owym kwasie solnym, dodawanym w ilości potrzebnej do uzyskania kwaśnej reakcji na papierku kongo i następnie po przefiltrowaniu zadaje się roztworem chlorku żelazowego. Otrzymany i odmyty osad żelazowy przenosi się do aparatury, chroniącej zawartość od wpływu CO_2 znajdującego się w powietrzu, zadając stopniowo roztworem ługu sodowego, ogrzewając na łaźni wodnej i utrzymując stale alkaliczność płynu, wskutek czego następuje rozkład osadu żelazowego i wytwarza się osad wodorotlenku żelaza. Tym sposobem osiąga się alkaliczny roztwór inozytofosforanu sodowego, który przelewa się do alkoholu, co daje możność uzyskania krystalicznej soli sodowej kwasu inozytofosforowego w postaci stałej, wolnej od obcych domieszek i łatwo rozpuszczalnej w wodzie.

Przegląd ogólny.

Otrzymywanie preparatów inozytofosforowych sprowadza się do zagadnienia dotyczącego sposobów wydzielania związków inozytofosforowych i określania ich wartości.

Jako surowce, dostarczające preparatów inozytofosforowych, służą w pierwszym rzędzie wytłoczyny i łuski nasion oleistych.

Najodpowiedniejszym, jak praktyka wykazuje, surowcem jest kuch konopny. Kuch przy przechowywaniu należy chronić od wilgoci. Kuch konopny po zmieleniu należy badać na zanieczyszczenia i dość często zdarzające się domieszki.

Lepszym, lecz mniej ekonomicznym, surowcem są nasiona konopne, z których po zmieleniu usuwa się olej.

Jak nasiona, tak i kuchy konopne, w których przeważnie pozostaje znaczna ilość oleju, przy prawidłowo ujętej fabrykacji winny być uprzednio przed ekstrakcją kwasową ługowane benzyną w celu usunięcia z nich oleju.

Przy ekstrakcji benzynowej nasion konopi otrzymuje się piękny olej zielonej barwy nadający się do wielu celów. Przy ekstrakcji benzynowej kuchu konopnego, który często bywa przypalony i posiada postronne domieszki, olej otrzymuje się przeważnie ciemny i nieładny.

Dobrym surowcem dla otrzymywania preparatów inozytofosforowych są otręby pszenne, ujemną jednak ich stroną jest duża zawartość w nich substancji kleistej, przechodzącej do ekstrakcji kwasowej.

Również jako surowiec dla otrzymywania preparatów inozytofosforowych służą łuski ryżowe, te jednak, jako źle wchłaniające wilgoć, należy przed ekstrakcją kwasową poddawać dokładnemu mieleniu.

Łuski i kuchy słonecznikowe są również dobrym surowcem dla preparatów inozytofosforowych, mają jednak tę ujemną stronę, że posiadają w sobie znany barwnik, który przechodzi do płynów poekstrakcyjnych i pozostaje w wyosobnionych preparatach.

Bardzo dostępnym surowcem dla otrzymywania preparatów inozytofosforowych jest kuch rzepakowy, ten jednak ma znaczną wadę, że daje ekstrakcje mleczno-mętne, źle nadające się do dalszej przeróbki.

Również jako surowiec dla preparatów inozytofosforowych służą otręby sojowe, lecz te jako posiadające mniejszą zawartość fosforu, mniej są wydajne, niż kuchy konopne.

Wydzielanie związków inozytofosforowych opiera się na ługowaniu surowców i wydzielaniu ich z płynów poekstrakcyjnych, na oczyszczaniu tych związków, względnie na przemianie związków nierozpuszczalnych na rozpuszczalne w wodzie.

Surowce uprzednio poddaje się rozdrabnianiu lub mieleniu i w zależności od gatunku, surowce, o ile zachodzi potrzeba, przed ekstrakcją kwasową ługuje się benzyną w celu odciągnięcia wartościowego oleju.

Ekstrakcję kwasową surowców najlepiej jest prowadzić w kadziach drewnianych o dnie podwójnem, z których zewnętrzne jest cokolwiek pochylone, a wewnętrzne, znajdujące się na pewnej odległości od zewnętrznego, jest dziurkowane i pokryte płótnem lub warstwą strużek drzewnych. W kadziach ze strony dna więcej pochylonej znajdują się krany drewniane. Kadzie ustawia się w szeregi, przyczem krany znajdują się nad drewnianemi lub kwasoodpornemi rynnami ściekowemi, połączonemi między sobą, prowadzącemi do kadzi strącalnianej. W zależności od gatunku surowca i jego zdolności pochłaniania płynu ekstrakcyjnego używa się większych lub mniejszych ilości.

Ekstrakcję kwasową można również prowadzić w naczyniach ruchomych, t. j. przy mieszaniu surowca z płynem ekstrakcyjnym. Jako naczynia takie mogą służyć beczki, oparte na osi, podobne do beczek używanych do wyrobu masła. Jakkolwiek ługowanie w beczkach ruchomych daje możność skrócenia czasu ekstrakcji kwasowej, to jednak jest ono mniej ekonomiczne, niż ługowanie w spokoju w kadziach nieruchomych, wymaga bowiem mechanizacji ruchu beczek.

Jako płyny ekstrakcyjne do ługowania surowców służą zwykle rozcieńczone kwasy. Kwasami temi najczęściej bywają octowy lub solny. Ten ostatni jest mniej odpowiedni, gdyż często daje płyny poekstrakcyjne mętne i zabarwione, a może być stosowany tylko wtedy, kiedy wytrącania nie prowadzi się przy pomocy amonjaku. Rozcieńczony kwas siarkowy nie posiada cech dodatnich i nie wpływa na zmianę wartości otrzymywanych preparatów z racji zawartości w nich wapnia. Rozcieńczony kwas azotowy również nie może mieć pierwszeństwa przed innemi. Jako płyn ekstrakcyjny zupełnie nie nadaje się rozcieńczony kwas fosforowy. Najodpowiedniejszym, ze względu na zawartość substancyj białkowych w surowcach, płynem ekstrakcyjnym jest 1%-owy kwas octowy z dodatkiem formaliny, która częściowo jednak tylko chroni surowiec od rozkładu podczas ekstrakcji. Zbyt mocny kwas dla ekstrakcji jest zbyteczny i nieekonomiczny, zaś zbyt słaby kwas nie niszczy fermentu szkodliwej fitazy, wywołującej rozkład związków inozytofosforowych. W płynie ekstrakcyjnym zwracać uwagę należy na gatunkowość wody i unikać wody zbyt twardej.

Ponieważ jako płynu ekstrakcyjnego używa się roztworów wodnych, ekstrakcja nawet w obecności aldehydu mrówkowego nie może trwać zbyt długo.

Przy ekstrakcji kwasowej otrąb pszennych używa się większej ilości płynów ekstrakcyjnych, niźli to ma miejsce przy kuchu konopnym.

Zaznaczyć należy, że nawet przy bardzo starannie prowadzonej ekstrakcji część substancyj fosforowych pozostaje w surowcach i nie daje się całkowicie przeprowadzić do płynu ekstrakcyjnego. Również przyjąć pod uwagę należy, że zawartość *P* ogólnego w płynach poekstrakcyjnych jest zawsze wyższa od zawartości *P* organicznego, co oznacza, że tylko część ługującego się przez płyn ekstrakcyjny *P* znajduje się pod postacią związków inozytofosforowych.

W celu prawidłowego przeprowadzenia ekstrakcji kwasowej surowców należy prowadzić jednocześnie badanie następujących po sobie nalewów i płynów poekstrakcyjnych na zawartość *P* ogólnego i *P* organicznego.

Przy ługowaniu kuchu konopnego wodą, bez dodatków, do wody przechodzi pewna ilość substancji fosforowej organicznej, która daje się wytrącić przy pomocy alkoholu.

Roztwory ługu sodowego lub potasowego, jak również roztwór octanu sodu, nie ługują z kuchu konopnego substancji inozytofosforowej.

Zalewanie kuchu konopnego przed ekstrakcją kwasową roztworem ługu sodowego, jak również wymywanie kuchu wodą, nie wpływa na podniesienie wartości płynu poekstrakcyjnego i otrzymywanych z niego preparatów.

Dodatek octanu potasu do płynu poekstrakcyjnego kwaso-octowego z kuchu konopnego powoduje tworzenie się osadu, lecz dodatek taki do płynu poekstrakcyjnego z kwasem solnym osadu nie daje.

Przy zadawaniu płynu poekstrakcyjnego kwaso-octowego z kuchu konopnego kwasem siarkowym nie uzyskuje się wydzielania soli wapnia i taki płyn poekstrakcyjny nie zyskuje na wartości.

Połączone w kadzi strącalnianej, ściekające przez rynny płyny poekstrakcyjne, w miarę ich napływu poddaje się niezwłocznie operacji strącania. Strącanie wykonywa się przy pomocy alkaljów, któremi mogą być: amonjak, woodrotlenek lub węglan sodu, mleko i sole wapienne.

Kadź strącalniana zaopatrzona jest w mieszadło mechaniczne i w rurę, dającą możność ogrzewania parą strącanego i mieszanego płynu.

W celu strącenia płynu poekstrakcyjnego płyn ogrzewa się przy pomocy pary i zadaje jednem z alkaljów. Przy ogrzewaniu płynu poekstrakcyjnego kwaso-octowego nawet bez dodatku alkaljów tworzy się osad, lecz ten przy ostudzeniu płynu w znacznej mierze spowrotem przechodzi do roztworu. Osad taki jednak się nie tworzy, o ile jako płyn ekstrakcyjny użyty jest rozcieńczony kwas solny.

Jednym ze sposobów oczyszczania płynu poekstrakcyjnego kwaso-octowego jest właś-

nie ogrzewanie płynu i oddzielanie substancji nieprzechodzącej do roztworu po ostudzeniu. Przy kuchu konopnym substancji tej otrzymuje się 1,4% w stosunku do wagi użytego kuchu i substancja ta zawiera zaledwie 1,7% P ogólnego.

Zagrzany płyn poekstrakcyjny w kadzi strącalnianej i zadany podczas mieszania ługiem sodowym lub inną substancją alkaliczną w nadmiarze, staje się mętny i tworzy obfity osad. Płyn taki z osadem przepompowuje się i przesącza przez prasę filtracyjną, w której zbiera się i przemywa wodą gorącą osad do usunięcia nadmiaru alkaljów.

Osadu takiego, przy strącaniu sodą płynu poekstrakcyjnego kwaso-octowego z kuchu konopnego, przedstawiającego obojętny inozytofosforan wapniowo-magnezowy w wodzie nierozpuszczalny, po wysuszeniu otrzymuje się około 4%. Nierozpuszczalny taki preparat zawiera około 15% wilgoci i 16 % P ogólnego.

Przy strącaniu płynu poekstrakcyjnego kwaso-octowego z kuchu konopnego przez zadanie alkaljami bez ogrzewania również dobrze udaje się otrzymywać preparaty inozytofosforowe; są one jednak więcej puszyste i trudniej odsączalne od wody.

Przy przemywaniu wodą preparatów inozytofosforowych nierozpuszczalnych, otrzymywanych przez strącanie amonjakiem płynu poekstrakcyjnego kwaso-octowego z kuchu konopnego, wymywa się stanowiący zanieczyszczenie octan amonu. Po odmyciu jednak preparatu od ostatniego, dalsze przemywanie powoduje częściowy rozkład preparatu i dalsze jego rozpuszczanie.

Osady, otrzymywane z kwaso-octowych płynów poekstrakcyjnych z kuchów konopnych przez zadawanie amonjakiem, rozpuszczają się ponownie w kwasie octowym już tylko częściowo i przy ponownem znów zadaniu amonjakiem takich roztworów następuje niepełne wytrącenie substancyj fosforowych. Czem jednak świeższy jest strącony osad, tem łatwiej jest on rozpuszczalny w kwasach.

Przy suszeniu preparatów, otrzymywanych przez strącanie amonjakiem płynu poekstrakcyjnego kwaso-octowego, preparaty wykazują znaczną zawartość substancyj lotnych, na które składa się wilgoć i octan amonu.

Przy rozpuszczaniu preparatów inozytofosforowych, otrzymywanych z płynu poekstrakcyjnego z kuchu konopnego i przedstawiających nierozpuszczalny w wodzie obojętny inozytofosforan wapniowo-magnezowy, w stężonych roztworach kwasu cytrynowego i strącaniu roztworów przez zadanie alkoholem otrzymuje się rozpuszczalne w wodzie preparaty, lecz są one ciemnej barwy i zawierają małą tylko ilość P. Preparaty takie suszone w próżni są cokolwiek jaśniejsze.

Zakoncentrowany kwaso-octowy płyn poekstrakcyjny, otrzymany z kuchu konopnego, daje osad przy zadaniu alkoholem lub acetonem. Wytrącenie jednak substancji inozytofosforowej przy tem jest niepełne, gdyż płyn alkoholowy po zadaniu amonjakiem jeszcze daje w osadzie substancję inozytofosforową. Zaznaczyć wypada, że preparaty strącane przy pomocy alkoholu zawierają pewną ilość K, który w preparatach strącanych przy pomocy amonjaku zastąpiony jest przez NH_4.

Płyny poekstrakcyjne z kuchu konopnego dają się również wytrącać przy pomocy roztworu półtorachlorku żelaza, przyczem otrzymuje się nierozpuszczalny w wodzie inozytofosforan żelaza. Zwrócić należy uwagę na to, że otrzymywanie strątów inozytofosforanu żelaza jest bardzo kapryśne i wymaga głębszej obserwacji. Inozytofosforan trudno odmywa się od chlorków, a przy zbyt długotrwałem przemywaniu wodą hydrolizuje.

Rozkład inozytofosforanu żelaza pod wpływem siarczków następuje trudno, a otrzymywane po oddzieleniu w ten sposób żelaza roztwory, otrzymuje się zabarwione i koloidalne.

Nierozpuszczalne w wodzie preparaty inozytofosforanu żelaza daje się zamieniać na rozpuszczalne w wodzie przy pomocy amin lub soli oksykwasów. Jeśli inozytofosforan żelaza rozpuścić w amonjaku i roztwór zadać roztworem ługu sodowego, to udaje się oddzielić w osadzie wodorotlenek żelaza, a w roztworze inozytofosforan sodu, wytrącający się przy dodaniu alkoholu.

Płyny poekstrakcyjne również udaje się strącać przy pomocy roztworów soli miedzi lub ołowiu, a otrzymane przytem straty po odmyciu wodą i działaniu siarkowodoru udaje się rozłożyć z wydzieleniem siarczku miedzi w osadzie i kwasu inozytofosforowego w roztworze; kwas ten z roztworu udaje się wydzielić przy pomocy alkoholu lub acetonu. Preparatu tego, stanowiącego kwas inozytofosforowy, z zupełnie zrozumiałych względów otrzymuje się z kuchu konopnego mniej, niż preparatów stanowiących sole wapniowo-magnezowe tego kwasu. Otrzymywany jednak zwykłą metodą miedziową preparat, będący zasadniczo kwasem inozytofosforowym, często bywa zanieczyszczony wapniem i magnezem.

Przeprowadzanie nierozpuszczalnych w wodzie preparatów, będących obojętną solą inozytofosforanu wapniowo-magnezowego, w preparaty w wodzie rozpuszczalne, przedstawiające takąż sól kwaśną, wykonuje się sposobem rozpuszczania pierwszych w kwasie solnym, dodawanym w ilości wywołującej niebieszczenie papierka kongo, zadawania chlorkiem wapnia w ilości 20—30%, a następnie strącania i wymywania strątu ochłodzonym alkoholem lub acetonem. W miejsce

kwasu solnego w tym wypadku może być użyty z dobrym skutkiem kwas azotowy, a następnie azotan wapnia. Dla przemiany preparatów nierozpuszczalnych w rozpuszczalne, mogą być użyte preparaty tak dobrze świeżo strącone i wilgotne, jak i suszone, czas pewien przechowywane. Suszenie rozpuszczalnych w wodzie preparatów, przedstawiających kwaśny inozytofosforan wapniowo-magnezowy, prowadzi się w 103 — 105°. W celu otrzymania zawsze jednakowych preparatów rozpuszczalnych, należy w biegu ich przygotowywania prowadzić kontrolę płynów i strątów na kwasowość, którą należy utrzymywać na jednakowej wysokości. W zależności od sposobów suszenia, preparaty rozpuszczalne można otrzymywać mniej lub więcej puszyste. Te ostatnie otrzymuje się przy suszeniu w próżni. Odmywanie preparatów rozpuszczalnych od chlorków wykonuje się przy pomocy alkoholu.

Rozpuszczalne w wodzie preparaty, przedstawiające kwaśny inozytofosforan wapniowo-magnezowy, udaje się otrzymać też przy bezpośredniem zadawaniu płynu poekstrakcyjnego solami wapniowemi w odpowiedniej ilości i wytrącaniu kwaśnej soli przy pomocy alkoholu lub acetonu.

Jakkolwiek wodne roztwory rozpuszczalnych preparatów inozytofosforanu wapniowo-magnezowego przy zadawaniu roztworem siarczanu sodu dają osady, to jednak tą drogą całkowite wyeliminowanie wapnia z roztworu nie udaje się.

Przy przejściu z preparatów nierozpuszczalnych w wodzie na preparaty rozpuszczalne, otrzymuje się ich tylko połowiczną wagowo ilość, zawartość jednak *P* w preparatach rozpuszczalnych wzrasta blisko o 50%. Godne jest uwagi, że przy ekstrakcji kwasowej surowca przechodzi do płynu poekstrakcyjnego tylko część fosforu, że przy strącaniu płynu poekstrakcyjnego znów tylko część fosforu przechodzi do osadu i że tym sposobem tylko część fosforu, stanowiącą około 40%, otrzymuje się w postaci preparatu nie rozpuszczalnego, z czego znów zatraca się pewna ilość, choć tym razem już nieznaczna, przy przejściu na preparat rozpuszczalny.

Również rozpuszczalne w wodzie preparaty, lecz przedstawiające inozytofosforan sodowy, udaje się otrzymywać z płynów poekstrakcyjnych, lecz przy uprzedniem otrzymaniu soli żelazowo-inozytofosforanowej i rozłożeniu jej ługiem, a następnie wytrąceniu alkoholem. W ten sposób otrzymany inozytofosforan sodu po rozpuszczeniu w wodzie z dodatkiem gliceryny daje dość trwałe roztwory. Roztwory te są silnie alkaliczne i dają się częściowo neutralizować przy pomocy kwasów.

Również rozpuszczalne, jak i nierozpuszczalne w wodzie preparaty inozytofosforowe udaje się otrzymywać z kuchu konopnego pod postacią soli litowych. Lit, jako posiadający niski ciężar atomowy, daje sole o wyższej procentowo zawartości *P*. Praktycznie jednak, jak przy solach wapniowo-magnezowych, tak też przy solach litowych, zawartość *P* w preparatach otrzymywanych znacznie odbiega od cyfr teoretycznych.

Podobnie się ma rzecz z solami inozytofosforanowo-piperazynowemi. I tu obydwie sole, podobnie do soli litowych i wapniowo-magnezowych, jak nierozpuszczalna tak i rozpuszczalna w wodzie, odpowiadają względem zawartości *P* cyfrom teoretycznym tylko w pewnym stopniu.

W zależności od sposobów ługowania surowców, strącania płynów poekstrakcyjnych i przemiany soli nierozpuszczalnych na rozpuszczalne, można tworzyć nazwy metod otrzymywania preparatów inozytofosforowych. I tak przy ługowaniu surowca kwasem octowym i strącaniu płynu poekstrakcyjnego amonjakiem, metodę można nazwać octowo-amonjakalną. Przy użyciu zaś do ekstrakcji kwasu solnego lub azotowego, a do strącania płynu poekstrakcyjnego ługu sodowego, węglanu sodowego lub mleka wapiennego i octanu wapnia, metodę można nazwać chlorowodorowo-sodową lub azotowo-wapniową. Przy ekstrakcji kwaso-octowej, strącaniu sodą, rozpuszczaniu osadu w kwasie solnym, strącaniu ostatniego roztworu roztworem soli miedzi, rozłożeniu otrzymanego strątu siarkowodorem i strąceniu oddzielonego od osadu płynu alkoholem, metodę można nazwać octowo-sodowo-chlorowodorowo-miedziowo-alkoholową.

W podobny sposób przy zamianie soli nierozpuszczalnej, otrzymanej z ekstrakcji kwaso-octowej przez strącenie sodą, na sól rozpuszczalną w wodzie przez rozpuszczanie w kwaśnym płynie wapniowym i strącenie alkoholem, metodę należy nazwać octowo-sodowo-chlorowodorowo-wapniowo-alkoholową.

Wreszcie przy ekstrakcji surowca kwasem solnym, strąceniu roztworem chlorku żelaza, rozłożeniu strątu roztworem ługu sodowego i strąceniu oddzielonego płynu alkoholem, metodę należy nazwać chlorowodorowo-żelazowo-sodowo-alkoholową.

Wartość preparatów wapniowo-magnezowo-inozytofosforowych, jak z grupy nierozpuszczalnych, tak też z grupy rozpuszczalnych w wodzie określa się na zasadzie wyników analizy, polegającej na oznaczeniu: wilgoci, fosforu ogólnego, fosforu organicznego, popiołu, wapnia, magnezu i inozytu. Oznaczenie zawartości węgla i wodoru praktycznie ma mniejsze znaczenie, zaś zawartość w tych preparatach żelaza, manganu i potasu jest zupełnie nikła.

Otrzymywanie i oznaczanie w preparatach inozytofosforowych inozytu sposobem ogrzewania substancji z kwasem solnym do 160° w rurze szklanej zatopionej i strącanie uzyskanego płynu alkoholem, częściowo tylko daje zadowalające rezultaty. Wiele lepsza natomiast jest metoda otrzymywania i oznaczania inozytu przy pomocy rozkładu substancji inozytofosforowej w mieszaninie z wodą w autoklawie przy 12 *atm*, przyczem otrzymuje się po oczyszczeniu piękny, biały i krystaliczny produkt.

Z cyfr otrzymywanych przy analizie możliwie oczyszczonych, rozpuszczalnych w wodzie, preparatów wapniowo-magnezowo-inozytofosforowych, otrzymanych z kuchów konopnych, sądzić należy, że ma się do czynienia z solą dwuwapniowo-jednomagnezową. Częste odchylenia w cyfrach, jakie obserwuje się przy analizie preparatów inozytofosforowych tłómaczy się tem, że żywe rośliny, choćby jednoimienne, różnią się między sobą, a więc różnią się też zawartością i jakością soli kwasów inozytofosforowych. Często też przy otrzymywaniu kwasu inozytofosforowego obserwuje się niejednakowe składem swoim preparaty, bądź zbliżone do kwasu inozyto-sześcio-fosforowego, bądź do kwasu inozyto-trójfosforowego, nieodpowiadające jednak ściśle żadnemu z nich z przyczyny, że przedstawiają one mieszaninę różnych kwasów inozytofosforowych, z przewagą kwasu inozyto-sześciofosforowego.

Zaznaczyć też wypada, że ilość *P* znajdowanego w preparatach inozytofosforowych może być zależna w pewnej, nieznacznej coprawda, mierze od wyboru metody analizy. Metoda Finkenera daje zwykle cyfry *P* wyższe od cyfr otrzymywanych przy metodach innych.

Streszczenie.

W pracy prowadzonej od r. 1917 zebrane i opisane są spostrzeżenia i wnioski, uzyskane przez autora z dwustu kilkudziesięciu eksperymentów otrzymywania i badania preparatów inozytofosforowych. Praca ta nosząca tytuł „preparaty inozytofosforowe", mająca charakter praktyczny, jest dopełnieniem poprzedniej pracy autora z r. 1931, noszącej tytuł „związki inozytofosforowe", mającej charakter teoretyczny.

Autor przytacza polską literaturę patentową, tyczącą się preparatów inozytofosforowych i podaje swoje obserwacje, tyczące się otrzymywania tych preparatów z następujących surowców: 1) kuch konopny, 2) nasiona konopne, 3) otręby pszenne, 4) otręby ryżowe, 5) kuch i łuski słonecznikowe, 6) kuch rzepakowy, 7) otręby sojowe. Specjalne jednak obserwacje autor skierował na kuch konopny i preparaty z niego otrzymywane. Przy każdym z wyszczególnionych surowców znajdują się dane analityczne i przy każdym typie preparatów, otrzymanych z powyższych surowców, podane są uwagi tyczące się sposobów ekstrakcji, składu płynów ekstrakcyjnych i poekstrakcyjnych, wytrącania z płynów poekstrakcyjnych preparatów i doboru odczynników strącających, przeprowadzania nierozpuszczalnych preparatów w rozpuszczalne w wodzie i analizy otrzymywanych preparatów. Preparaty autor otrzymywał w postaci obojętnego inozytofosforanu wapniowo-magnezowego nierozpuszczalnego w wodzie, w postaci kwaśnego inozytofosforanu magnezowo-wapniowego rozpuszczalnego w wodzie, w postaci kwasu inozytofosforowego, w postaci nierozpuszczalnego w wodzie inozytofosforanu żelaza, w postaci rozpuszczalnej inozytofosforanu żelaza w połączeniu z jednej strony z aminami, a z drugiej strony z solami oksykwasów, wreszcie w postaci inozytofosforanu sodu i innych.

Wkońcu autor podaje szereg szczegółowych uwag tyczących się wszystkich powyższych kwestyj. Praca ta jest streszczeniem obszernych badań autora, nieogłoszonych jednak drukiem.

RÉSUMÉ.

Dans le travail présent l'auteur décrit ses observations et donne des conclusions basées sur plus de deux cents expériences sur la préparation et le contrôle des dérivés phosphoriques des inosites, effectuées, depui 1917. Ce travail sur les „produits inosite-phosphoriques", forme un suplément pratique au travail théorique paru en 1931 sous le titre „Les composés inosite-phosphoriques".

L'auteur cite de nombreux brevets obtenus en Pologne pour des produits inosite-phosphoriques et expose ses observations sur la préparation de ces produits à partir des matières premières suivantes: 1) du tourteau de chanvre, 2) des chènevis, 3) du son de froment, 4) du son de riz, 5) du tourteau et des écailles de tournesol, 6) du tourteau de navette, 7) de son de soya. L'auteur a étudié particulièrement le tourteau de chanvre et ses produits. L'auteur donne des explications trés détaillées avec des données numériques et analytiques sur les méthodes de l'extraction des inosites à partir des matières premières indiquées plus haut. Il a obtenu les produits suivants: l'inosite-phosphate de *Mg* et de *Ca* neutre, insoluble dans l'eau, l'inosite-phosphate de *Mg* et de *Ca* acide, soluble dans l'eau, l'inosite hexaphosphorique sous la forme d'un acide libre, l'inosite-phosphate de *Fe* avec des groupements aminés et des sels d'acides oxygénés, soluble dans l'eau, l'inosite-phosphate de *Na* et plusieurs autres.

Le travaill present n'est qu'un résumé de nombreuses recherches de l'auteur lesquelles n'ont pas encore été publiées.

Przyśpieszona metoda badania chemicznego tkanin balonowych

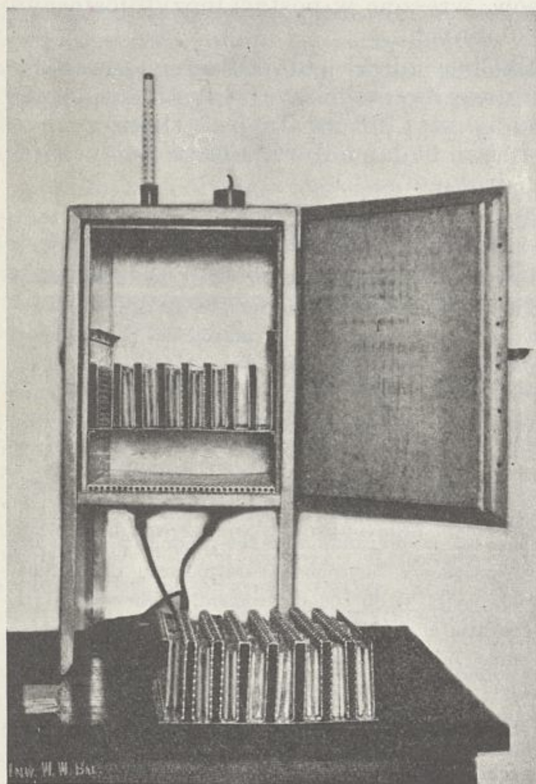
Méthode rapide de contrôle chimique des tissus pour enveloppes d'aérostats

J. ROJEK

Wojskowe Warsztaty Balonowe w Legjonowie pod kierownictwem maj. pil. inż. Mazurka

Nadeszło 20 czerwca 1934

Laboratorjum W. W. Bal. wykonuje stale dużą ilość badań związanych z pracą Warsztatów, tak że okazało się koniecznem przyśpieszenie metod badawczych w niem stosowanych. Na pierwszym planie było badanie tkanin podstawowych, które zajmują najwięcej czasu i tak: w każdej tkaninie trzeba oznaczyć: 1) wilgoć, 2) ilość apretury, 3) związki szkodliwe do których należą *Cl*, SO_4, *Cu*, *Mn*, *Cr*, 4) związki utleniające, 5) ciężar 1 m^2 w stanie suchym.



Rycina 1.

Dla chemika, który te oznaczenia wykonuje, samo oznaczenie poszczególnych składników nie przedstawia żadnej trudności — natomiast źródłem trudności jest brak czasu potrzebnego do przeprowadzenia oznaczeń, tem więcej gdy się uwzględni, że Laboratorjum musi dziennie wydać kilkadziesiąt, a nierzadko kilkaset orzeczeń. Pozatem Laboratorjum równocześnie przeprowadza badania nad wszystkiemi półfabrykatami, które są używane w W. W. Bal.

Praca nad przyśpieszeniem badania tkanin podstawowych poszła w tym kierunku, by nie oznaczać każdej próbki osobno, ale gdzie to będzie możliwem badać wszystkie próbki razem. Takim stadjum oznaczenia jest, gotowanie próbek „na apreturę" i suszenie.

Oznaczenie apretury przeprowadza się obecnie w ten sposób, że partje próbek (60 sztuk) gotuje się przez dwie godziny w czterolitrowem naczyniu glinowem z wodą dystylowaną. Po wygotowaniu apretury suszy się wszystkie próbki równocześnie w specjalnie do tego celu przystosowanej suszarce. Jak to jest uwidocznione na fotografji, składa się ona z płaszcza izolującego, grzejników elektrycznych i przegródek glinowych umożliwiających suszenie większych ilości próbek. Pozatem wykonanie suszarki jest normalne.

Tkaninę waży się wprost po wyjęciu jej z suszarki. Wygotowanie próbek w celu oznaczenia w nich związków szkodliwych przeprowadza się nie jak dotychczas każdą na oddzielnym palniku, ale wszystkie zlewki ustawia się na kuchence gazowej i wszystkie gotuje równocześnie.

Schemat pracy przedstawia się obecnie następująco:

1) Ważenie próbek w stanie świeżym.
2) Suszenie wszystkich próbek jednocześnie.
3) Ważenie po suszeniu i obliczanie procentowej zawortości wilgoci.
4) Wygotowanie wszystkich próbek równocześnie.
5) Suszenie wszystkich próbek równocześnie.
6) Ważenie i obliczenie procentu apretury oraz zbadanie, czy woda po wygotowaniu tkanin posiada związki szkodliwe.
7) Jeśli woda wykaże obecność tych związków, wycina się z każdej próbki w stanie świeżym kilka cm^2 i każdą z tych próbek gotuje w osobnej zlewce z wodą dystylowaną na wspólnej kuchence.
8) Po wygotowaniu oznacza się jakościowo związki szkodliwe ogólnie stosowanemi metodami.

Czas zaoszczędzony przy zastosowaniu tej

metody wynosi 1/2 — 1/3 tego czasu, jaki był potrzebny do oznaczenia tej samej ilości próbek według metod dawnych.

ZUSAMMENFASSUNG.

Eine Schmellmethode der chemischen Prüfung von Stoffen für Ballonhüllen.

Die Arbeit wird nach folgendem Schema durchgeführt:

1) Wägung der Frischproben.
2) Gleichzeitige Trocknung aller Proben.
3) Wägung der Trockenproben und Berechnung des Prozentgehaltes an Feuchtigkeit.
4) Gleichzeitiges Auskochen aller Proben.
5) Gleichzeitige Trocknung.
6) Wägung, Berechnung des Prozentgehaltes an Appretur und Prüfung des Kochwassers auf schädliche Stoffe.
7) Nur im Falle der Gegenwart schädlicher Stoffe, werden die Proben einzeln ausgekocht, und
8) Die schädlichen Stoffe in den einzelnen Proben nachgewiesen.

Hauptsächlich durch Verwendung eines neu durchgebildeten Trockenschrankes (Zeichnung 1) wurde die Arbeitszeit auf die Hälfte der früher gebrauchten Zeit verkürzt.

Studjum wywoływania wyrównującego

Étude du développement compensateur

Instytut Fotograficzny Politechniki Lwowskiej

Inż. Witold ROMER

Nadeszło 4 lipca 1934

Obecne poglądy na zagadnienie.

Praktyka fotograficzna rozporządza środkami pozwalającemi na ,,dostosowanie" wywoływania do czasu naświetlenia, czyli ,,wyrównywanie" błędów naświetlenia w czasie wywoływania. Wyrównanie to polega w wypadku naświetlenia zbyt silnego na wywoływaniu tylko części obrazu utajonego, przy równoczesnem poprawieniu oddania stopni jasności w najjaśniejszej części obrazu. Skutek ten uzyskuje się przez zastosowanie wywoływaczy o małym potencjale redukcyjnym z dodatkiem bromku potasu. Natomiast przy zdjęciach naświetlonych krótko ,,wyrównanie" polega na możliwie kompletnem wywołaniu części słabo naświetlonych. Uzyskuje się to, stosując silnie rozcieńczone wywoływacze ,,energiczne", t. j. szybko pracujące o wysokim potencjale redukcyjnym. W obu wypadkach współczynnik kontrastu, czyli współczynnik wywołania nie powinien przekroczyć pewnych granic, podyktowanych przez właściwości materjału pozytywowego. Wreszcie znane są sposoby, będące kombinacją obu poprzednich, zmierzające do możliwie kompletnego wywołania części słabo naświetlonych przy równoczesnem dobrem zróżnicowaniu rysunku w partjach prześwietlonych, czyli do przedłużenia prostolinijnego odcinka krzywej charakterystycznej emulsji fotograficznej w obu kierunkach[1]). Te ostatnie sposoby mogą mieć zastosowanie przy wywoływaniu zdjęć o dużej użytecznej rozpiętości jasności, (1) str. 48) jakoteż przy równoczesnem wywoływaniu zdjęć, obarczonych różnemi błędami naświetlenia, np. serji zdjęć na błonie zwojowej.

Proces wywoływania był przedmiotem bardzo wielu badań, które jednakże w ogromnej przewadze nie obejmują całokształtu krzywej charakterystycznej emulsji, a tylko jej odcinek początkowy i prostolinijny (środkowy). Wpływ dodatku bromków rozpuszczalnych do wywoływacza na ,,odcinek niedoświetlenia" i ,,odcinek prostolinjowy" krzywej charakterystycznej jest dokładnie zbadany (2) i (3). Odnośnie do ,,odcinka prześwietlenia" i maksymum krzywej spotykamy jednak w literaturze mało danych. Uważa się za powszechnie znane, że pod wpływem bromków maksymum krzywej ulega przesunięciu w kierunku większych naświetleń, jednakże dokładniejsze pomiary ilościowe tego zjawiska nie były publikowane (4) str. 144 notka), oraz (5). Podobnież nie są mi znane pomiary ilościowe dotyczące wpływu wywoływaczy energicznych silnie rozcieńczonych na przebieg dolnego odcinka krzywej charakterystycznej, jakkolwiek praktyka o zachodzących tu stosunkach ilościowych daje obfite informacje. Wreszcie efekt kolejnego działania wywoływaczy dostosowanych do prześwietlenia i niedoświetlenia znany jest tylko z empirji i publikacje odnośne są niepozbawione sprzeczności.

W pracy niniejszej zająłem się zbadaniem wpływu na górny odcinek i maksymum krzywej charakterystycznej wywoływaczy dostosowanych do prześwietlenia, ilościowem

[1]) Patrz niżej w rozdziale ,,Sposób przedstawienia wyników").

określeniem efektu wywoływaczy dostosowanych do niedoświetlenia i wreszcie zbadaniem kolejnego działania obu typów wywoływaczy.

Metoda pracy.

Badanie prowadzone było przez analizowanie zmian krzywej charakterystycznej emulsji fotograficznej, zachodzących przy zastosowaniu różnych wywoływaczy. Pomiary przeprowadzone w skali naświetleń 1 : 50 000 000 obejmują krzywą charakterystyczną emulsji od progu czułości aż daleko w odcinek solaryzacji. Szczególną uwagę poświęcono ważnemu dla praktyki „użytecznemu odcinkowi krzywej", definjując jego granice i przedstawiając ich zmienność w zależności od wywoływania przy pomocy specjalnego typu diagramów. Badane płyty lub błony fotograficzne były przecinane na paski 15 × 120 *mm*, naświetlane i wywoływane, uzyskane zaczernienia wymierzane w densometrze. Ogółem poddano badaniu ponad 1200 takich pasków.

Większość pomiarów wykonana była na płytach Gevaert Super Chromosa, numer emulsji 26933 A. Oprócz tego badane były Gevaert Chromosa, Alfa ortochromatyczne, Kodak S. S. Portraitfilm, Perutz Flieger Spezialfilm, oraz laboratoryjna emulsja jodobromosrebrowa silnie solaryzująca.

Paski były naświetlane pod klinem barwnikowym Goldberga przy świetle żarówki projekcyjnej 110 *V* o dzielności 500 W, zasilanej prądem zmiennym z sieci. Napięcie było redukowane do 100 *V*. Wizualna jasność żarówki wynosiła w tych warunkach 930 świec międzyn. Napięcie utrzymywane było w granicach ± 0,2 *V*. Żarówka znajdowała się w obszernej skrzynce, wewnątrz czarno malowanej.

Aby pomiar rozciągnąć na całkowity przebieg krzywej charakterystycznej, od progu czułości aż do odcinka solaryzacji, potrzebna jest skala naświetleń conajmniej od 1:1000000. Aby uzyskać tak wielką skalę naświetleń, próbowano użyć klina o stałej K = 0,7, oddalonego 30 *cm* od żarówki, czas naświetlenia 30 *sek*. Okazało się jednak, że przy tak silnem naświetleniu, część próbki znajdująca się pod najczarniejszą częścią klina otrzymuje nawet na płytach przeciwodblaskowych dodatkowe naświetlenie od tyłu, spowodowane odbiciami światła na krawędziach próbki.

Aby uniknąć tych zaświetleń, całkowita skala jasności została podzielona na dwie próbki, przyczem użyto klina o stałej K = 0,5. Jedna próbka była naświetlona w odległości 3 *m*, druga zaś w odległości 30 *cm* od płaszczyzny drucików żarówki. Na próbce naświetlonej z odległości 3 *m*, a więc 100 razy słabiej, refleksy nie dawały się już zauważyć, — zaś z próbki z bliska naświetlonej użyta była do pomiarów tylko połowa silniej naświetlona. Przy naświetleniu z bliska żarówka była umieszczona na prostopadłej, przechodzącej przez środek połowy próbki poddanej badaniu, tak że różnice naświetlenia spowodowane nierówną odległością środka i krawędzi próbki jakoteż różnicami w kącie podania, leżały poniżej doświadczalnego błędu. Czas naświetlenia wynosił dla wszystkich próbek 30 *sek*. W ten sposób zrealizowana została skala naświetleń 7,7 jednostek logarytmicznych, t. j. około 1 : 50 000 000, przyczem poniżej progu czułości znajdował się na próbkach dostateczny odcinek, pozwalający na zmierzenie zamglenia.

Próbki były wywoływane w płaskiej wanience metalowej, przykryte 6 *mm* warstwą płynu. 1 *mm* nad powierzchnią próbek przesuwało się mieszadło metalowe poruszane ręcznie. W 250 *cm* wywoływacza wywoływano po 12 próbek, co odpowiada dwom płytom 9 × 12 *cm*. Każdy pomiar był powtarzany trzykrotnie na próbkach, wyciętych z trzech różnych płyt. Dla jednej krzywej wywoływano zatem 6 próbek, trzy słabiej i trzy silniej naświetlone. Po trzy próbki były układane na płaskich blaszkach z podwiniętemi brzegami, zaopatrzonych w uchwyt. Urządzenie to pozwalało na szybkie przerwanie wywoływania przez przeniesienie próbek do zakwaszonego utrwalacza. Błony wywoływano we wkładkach blaszanych o konstrukcji, podobnej do kodakowskich wkładek na błony cięte. Przy wywoływaniu trwającem dłużej, zmieniano wywoływacz co 30 *min*.

Obszerna kąpiel wodna, otaczająca waniankę z wywoływaczem, pozwalała na utrzymanie w czasie wywoływania temperatury $18^0 \pm 0{,}2^0$. Uzyskane w różnych wywoływaczach krzywe porównywane były z krzywemi otrzymanemi w wywoływaczu metolowo-hydrochinonowym, o następującym składzie, opartym na przepisie Edera.

Wody do	1000
metol	1
hydrochinon	2
siarczyn krystaliczny . . .	50
potasz bezwodny	40
bromek potasu	1

Wywoływacze poddane badaniom, przygotowywane były według następującej recepty:

Wody do	1000
subst. wywoł.	1/20 *mol*
siarczyn bezw. Merck . . .	25 *g*.
soda bezw. Merck.	40 *g*.

Użyta soda zawierała różne ilości wody i była przeliczana na substancję 100%. Badania przeprowadzono na następujących substancjach: metol, hydrochinon, i parafeni-

len-glicyna. Zbadano też wywoływacz drobnoziarnisty według recepty Kodaka D — 76 oraz handlowe wywoływacze „wyrównujące".

Pomiary gęstości optycznej wykonywano w densometrze wizualnym z kostką Lummer Brodhun własnej konstrukcji (6). Duża jasność tego instrumentu pozwoliła na wstawienie niebieskiego filtra w drogę promieni, co usunęło trudności spowodowane różnem zabarwieniem wywołanych próbek. Użyto filtra płynnego zawierającego 2% amonjakalny roztwór siarczanu miedzi w warstwie 10 *mm* grubej. Jakkolwiek filtr taki przepuszcza pewną ilość promieni o dłuższej fali, dla pomiarów wizualnych jednak monochromatyczność światła jest zupełnie wystarczająca. Można przyjąć, że uzyskane w ten sposób gęstości odpowiadają gęstościom kopjowania.

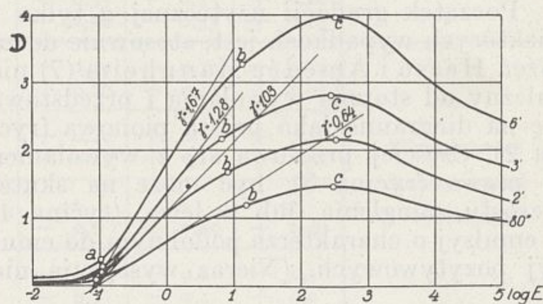
Pomiary gęstości wykonywano dla różnic naświetlenia $\Delta \log E = 0{,}3$. Dla każdego punktu obliczano średnią arytemetyczną z pomiarów, wykonanych na trzech próbkach i uzyskane średnie użyto do wykreślania krzywych. W miejscu, gdzie łączyły się ze sobą krzywe próbek naświetlonych z 30 *cm* i 300 *cm* powtarzano pomiary na obu próbkach na przestrzeni log E 4,2 — 5,7. Punkty te zwykle padają na siebie, często jednak, zwłaszcza przy próbkach silnie wywołanych, obie krzywe przebiegają w przybliżeniu równolegle do siebie. Próbki z bliska naświetlone wykazują gęstości (średnie z trzech próbek) wyższe lub niższe, niż naświetlone z daleka, przyczem różnice dochodzą maksymalnie do 5%. Różnice te można przypisać przedewszystkiem różnej grubości warstwy emulsji na poszczególnych płytach, a także błędom spowodowanym nierównomiernem mieszaniem wywoływacza. W tych wypadkach na rysunkach krzywa odpowiadająca słabemu naświetleniu była przedłużana równolegle do krzywej uzyskanej z silniejszego naświetlenia. Krzywe i punkty odpowiadające danym pomiarowym dla przejrzystości rysunku opuszczano.

Sposób przedstawienia wyników

Wyniki pomiarów przedstawione zostały za pomocą dwu typów wykresów. Wykresy typu pierwszego, to wspominane już wielokrotnie „*krzywe charakterystyczne*" Hurtera i Driffieda (rycina 1). Przedstawiają one zależność zaczernień wywołanej płyty od ilości działającego przed wywołaniem światła. Miarą zaczernienia jest gęstość optyczna $D = \log \frac{Jo}{J}$ przyczem Jo = natężenie światła padającego w densometrze na próbkę, zaś J natężenie światła przepuszczonego przez próbkę. Naświetlenia E w *świecach . sek/m²* zmierzono również w jednostkach logarytmicznych Poszczególne krzywe na diagramie odpowiadają różnym czasom wywoływania, które są oznaczone przy krzywych. Zgodnie z utartym zwyczajem współczynnik kierunkowy $\frac{dD}{d \log E}$ odcinka prostolinjowego krzywej oznaczono symbolem γ. Jest to tak zwany współczynnik kontrastu, czyli współczynnik wywołania płyty, będący fotograficzną miarą stopnia wywołania płyty. Prostolinjowy odcinek krzywej, w którem zaczernienia są wprost proporcjonalne do naświetlenia, oraz sąsiadujące z nim odcinki o mniejszem nieco nachyleniu, stanowią *użyteczny odcinek krzywej*, wyzyskiwany przez praktykę. Jako granice użytecznego odcinka przyjąłem punkty *a* i *b* w których współczynnik kierunkowy krzywej

$$\frac{dD}{d \log E} = \frac{\gamma}{2}.$$

Rzut tego odcinka na osi odciętych ($\log E_b - \log E_a$) nazywamy *gradacją użyteczną* płyty. Definicja ta nie obejmuje najdłuższego odcinka krzywej, jaki w praktyce może być wyzyskany. Jeśli np. weźmiemy pod uwagę początek odcinka użytecznego, trzeba stwierdzić, że wszystkie definicje czułości fotograficznej z wyjątkiem definicyj opartych na inercji i definicji proponowanej przez M. Hesse i C. Amédée-Mannheim (7) określają jako początek odcinka użytecznego punkt, w którym $\frac{dD}{d \log E} < \frac{\gamma}{2}$. Definicja przezemnie podana, w określeniu początku odcinka użytecznego zgodna z definicją M. Hesse i Amédée-Mannheim, określa odcinek krzywej, poza który praktyka nie zbyt często wykracza. Temsamem definicja ta nadaje się do badania zależności gradacji użytecznej od wywoływania i innych czynników.

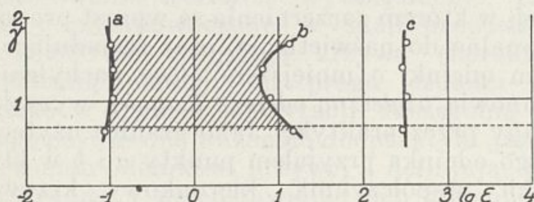


Rycina 1.
Super chromosa. Wywoływacz — metol hydrochinon.

Punkty *c* oznaczają maksymum krzywej, od którego zaczyna się „odcinek solaryzacji".

We wprowadzonych przezemnie diagramach drugiego typu (rycina 2) wywodzących się z pierwszych, przedstawiono zależność naświetleń, odpowiadających początkowi i koń-

cowi odcinka użytecznego, a więc odciętych punktów *a* i *b* w wykresach krzywej charakterystycznej, od współczynnika wywołania γ. Jak wiadomo, odcięte te ograniczają gradację użyteczną, zatem diagram przedstawia zależność punktów ograniczających gradację użyteczną od γ. W diagramach tych odcięte przedstawiają tak samo, jak w wykresach



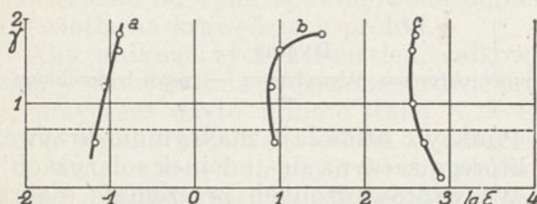
Rycina 2.
Super Chromosa — Metol Hydrochinon.

krzywych charakterystycznych, logarytmy naświetleń, rzędne zaś współczynnik wywołania γ. Krzywa *c* przedstawia zależność odciętej maksymum krzywej charakterystycznej od współczynnika γ. Przestrzeń zakreskowana na diagramie odpowiada gradacji użytecznej płyty. Pomiędzy wykreślonemi na diagramie prostemi poziomemi odpowiadającemi γ = 1 i γ = 0,7 (kreskowane), mieszczą się najczęściej przez praktykę osiągane współczynniki wywołania.

Wyniki pomiarów.

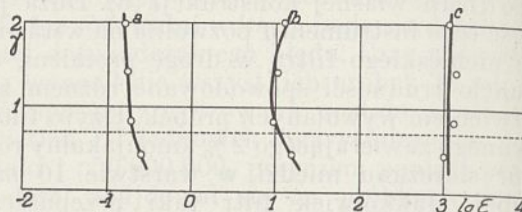
Wywoływacze normalne. Pomiary dla wywoływaczy normalnych były wykonywane tylko jako punkt wyjścia dla porównania z innemi sposobami wywoływania. Jednakże wykreślenie diagramów gradacji użytecznej dla tych wywoływaczy daje ciekawe uogólnienia.

Początek gradacji użytecznej *a* tylko w niektórych wypadkach jest, stosownie do założeń Hesse i Amédée-Mannheim (7) niezależny od stopnia wywołania i przedstawia się na diagramie jako prosta pionowa (rycina 2). Częściej przesuwa się z wywołaniem w prawo (rycina 3), być może na skutek wzrostu zamglenia, lub w lewo, (rycina 4), u emulsyj o charakterze podobnym do emulsyj pozytywowych. (Nieraz występują nie-



Rycina 3.
Super Chromosa. Hydrochinon.

dające się wyjaśnić nieregularności). Natomiast krzywa odpowiadająca końcowi odcinka użytecznego posiada u wywoływaczy, nie zawierających większych ilości bromków, przebieg bardzo charakterystyczny. W miarę



Rycina 4.
Perutz Special Fliegerfilm. Metol Hydrochinon.

wywoływania odcięte tego punktu maleją, osiągają minimum mniej lub bardziej wyraźne i ponownie wzrastają. Krzywa jest zwrócona wklęsłością w stronę większych naświetleń. Zjawisko to daje się wyjaśnić. Na początku wywoływania płyta cała jest nasycona świeżym wywoływaczem, szybkość wywoływania jest zależna tylko od ilości „substancji obrazu utajonego". Po pewnym czasie w miejscach silniej naświetlonych, a więc w górnej części krzywej charakterystycznej, wzrasta koncentracja produktów reakcji, zmniejszając szybkość wywoływania. Krzywa charakterystyczna staje się w górnej części bardziej płaska, górna granica odcinka prostolinijnego przesuwa się w lewo. Pod koniec procesu wywoływania szybkość reakcji zaczyna spadać, dyfuzja wyrównuje różnice koncentracji produktów reakcji w warstwie, stopień wywołania emulsji w górnej i dolnej części krzywej charakterystycznej ponownie się wyrównuje, krzywa się wyprostowuje. Diagramy gradacyjne pozwalają również na ilościowe określenie zależności długości odcinka użytecznego od rodzaju wywoływacza (patrz tablicę I). Znalezione wyniki są w przybliżeniu zgodne z obserwacjami J. Cuenat (3).

Wywoływacze wyrównujące prześwietlenie.

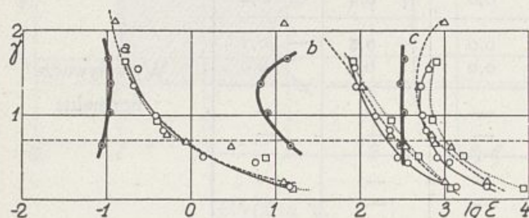
Z wywoływaczy wyrównujących prześwietlenie największa ilość pomiarów dotyczyła hydrochinonu 1/20 *n*. Na płytach Super Chromosa badano najpierw efekt, spowodowany przez dodatek różnych ilości bromku potasu do wywoływacza, celem stwierdzenia najkorzystniejszej koncentracji. Jak wiadomo, najwłaściwszą miarą wpływu bromku potasu jest obniżenie punktu przecięcia prostych Hurtera i Driffielda (przedłużeń odcinków prostolinijnych krzywych charakterystycznych).

Według pomiarów Nietza (2) największe obniżenia tego punktu otrzymuje się dla hy-

TABLICA I.

Nazwa emulsji	Wywoływacz	γ	długość	Gradacja użyteczna – zmiany w porównaniu z metol-hydrochinonem: przesun. początku	przesun. końca	zmiany długości	Uwaga
S. Chromosa	Metol. hydrochinon	0,7	2,2	—	—	—	Wywoływacze normalne
		1,0	1,9	—	—	—	
"	Metol 1/20 *n*	0,7	2,6	0,0	+ 0,4	+ 0,4	
		1,0	2,3	0,0	+ 0,4	+ 0,4	
"	Hydrochinon	0,7	2,1	0,0	— 0,1	— 0,1	
		1,0	1,9	0,0	0,0	0.0	
Perutz spezial Fliegerfilm	Metol Hydrochinon	0,7	1,65	—	—	—	
		1,0	1,60	—	—	—	
Alfa ortochromat.	"	0,7	1,20	—	—	—	
		1,0	1,30	—	—	—	
Kodak S. S. Portraitfilm	"	0,7	3,40	—	—	—	
		1,0	3,40	—	—	—	
S. Chromosa	Hydrochinon + *KBr* 1/10 *n*	0,7	2,40	+ 1,0	+ 1,20	+ 0,20	Wywoływacze z bromkiem
		1,0	2,55	+ 0,6	+ 1,25	+ 0,65	
"	Hydrochinon + *KBr* 2/10 *n*	0,7	2,60	+ 1,0	+ 1,35	+ 0,35	
		1,0	2,60	+ 0,6	+ 1,30	+ 0,70	
"	Hydrochinon + *KBr* 4/10 *n*	0,7	2,60	+ 1,0	+ 1,40	+ 0,40	
		1,0	2,75	+ 0,6	+ 1,40	+ 0,80	
"	Glicyna 1/20 *n* *KBr* 1/10 *n*	0,7	2,70	+ 0,70	+ 1,20	+ 0,50	
		1,0	2,80	+ 0,25	+ 1,15	+ 0,90	
Alfa ortochromat.	Hydrochinon + *KBr* 2/10 *n*	0,7	2,30	+ 1,20	+ 3,00	+ 1,1	
		1,0	2,00	+ 1,20	+ 2,50	+ 0,7	
Perutz spezial Fliegerfilm	"	0,7	2,2	+ 1,50	+ 2,3	+ 0,7	
		1,0	2,1	+ 1,50	+ 2,0	+ 0,7	
S. Chromosa	Metol 1/200 *n*	0,7	1,9	— 0,3	— 0,6	— 0,3	Wywoływacze rozcieńczone
		1,0	1,9	— 0,3	— 0,3	0,0	
"	Metol 1/500 *n*	0,7	1,6	— 0,3	— 0,9	— 0,6	
		1,0	1,65	— 0,35	— 0,6	— 0,25	
Perutz spezial Fliegerfim	Metol 1/270 *n*	0,7	1,90	— 0,55	— 0,35	+ 0,20	
		1,0	1,60	— 0,50	— 0,35	+ 0,15	
S. Chromosa	Kodak D 76	0,7	2,10	— 0,20	— 0,30	— 0,10	Wywoływacze dtobnoziarniste i wyrównujące
		1,0	1,85	— 0,20	— 0,15	+ 0,05	
"	Perutz Feinkorn u Ausgleich Entwickler	0,7	2,50	— 0,20	+ 0,10	+ 0,30	
		1,0	2,25	— 0,25	+ 0,10	+ 0,35	
Perutz spezial Fligerfilm	"	0,7	—	—	—	—	
		1,0	2,00	— 0,0	+ 0,40	+ 0,40	
S. Chromosa	Emofin.	0,7	2,10	— 0,1	— 0,2	— 0,1	
		1,0	1,90	— 0,1	— 0,1	— 0,0	
S. Chromosa	Wywoływanie wyrówn.	0,7	3,80	— 0,30	+ 1,30	+ 1,60	Wywoływanie wyrównujące w dwóch kąpielach
		1,0	3,40	— 0,25	+ 1,30	+ 1,55	
Perutz spezial Fliegerfilm	Hydrochinon + *KBr* 2/10 *n*	0,7	3,75	— 0,50	+ 1,60	+ 2,1	
		1,0	3,50	— 0,30	—	—	
Alfa ortochromat.	potem metol 1/270 *n*	0,7	—	—	—	—	
		1,0	2,00	+ 0,20	+ 0,90	+ 0,7	
Kodak S. S. Portraitfilm		0,7	3,00	+ 1,65	+ 1,15	— 0,40	
		1,0	5,00	+ 0,00	+ 1,60	+ 1,60	

drochinonu przy koncentracji: *KBr* około 0,08 molarnej. Pomiary moje dały podobne rezultaty, mianowicie maksymum obniżenia przy koncentracji 0,1 molarnej. Dane te jednak ilustrują tylko przebieg odcinka prostolinijnego krzywej charakterystycznej i nie informują wcale o zmianach, zachodzących w górnej części krzywej. Zmiany te przedstawiają natomiast diagramy gradacyjne (rycina 5). Wpływ bromku wyraża się przesunię-



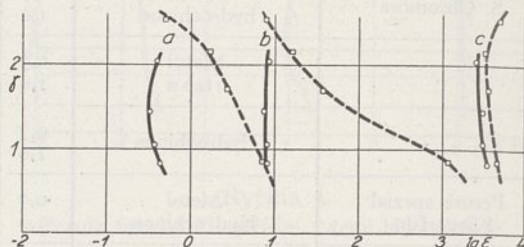
Rycina 5.
Super Chromosa. Linja gruba — metol hydrochinon; cienka pełna — hydrochinon z bromkiem 0,1 *n*; kreskowana — hydrochinon z bromkiem 0,2 *n*; kropkowana hydrochinon z bromkiem 0,4 *n*.

ciem wszystkich trzech krzywych w prawo, bardzo wydatnem przy nieznacznem wywołaniu i malejącem z wywołaniem. Stąd krzywe silnie pochylone w lewo. Krzywa *a* (początek gradacji użytecznej) posiada dla wszystkich trzech koncentracyj bromku przebieg identyczny, jednakże krzywa *b* przesuwa się z wzrostem koncentracji nieznacznie w prawo. Stąd wniosek, że przy 0,4 molarnej koncentracji *KBr* nie zostało jeszcze przekroczone optimum stężenia bromku, jeśli chodzi o wyrównanie prześwietlenia w górnej, a więc w tym wypadku najistotniejszej części krzywej. Różnice jednak przy wzroście koncentracji ponad 0,1 *m* są już niewielkie, natomiast czas wywoływania przedłuża się bardzo znacznie i przy koncentracji 0,4 molarnej występuje bardzo wyraźnie dwubarwność wywołanego osadu srebra. Zatem do dalszych porównań jako wywoływacz dostosowany do prześwietlenia używany był hydrochinon z dodatkiem 0,2 mola, t. j. 23,8 *g KBr* na litr.

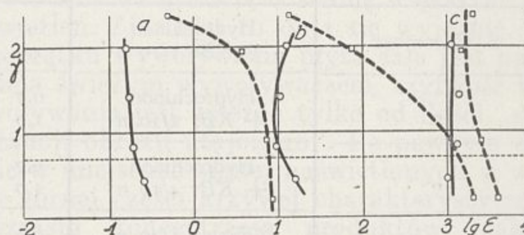
Wywoływacz ten zastosowany do innych emulsyj powoduje również w diagramach gradacyjnych przesunięcie krzywych w kierunku większych naświetleń (rycina 6 i 7). Można jednak zauważyć, że przesunięcie maksymum *c* jest bezporównania mniejsze, niż krzywych *a* i *b*. Zwłaszcza na emulsjach, których krzywe charakterystyczne wykazują długi poziomy odcinek (obojętny okres solaryzacji) przesunięcie maksymum, a względnie punktu, od którego zaczyna się wyraźny spadek zaczernień jest minimalny. (Rycina, 8 krzywa o wyraźnem maksymum; ryciny 9 i 10, duży okres obojętny).

Wyniki te nasuwają przypuszczenie, że przesunięcie maksymum krzywej jest tylko pozorne, spowodowane niejednakową szybkością wywoływania ziarn drobniejszych i grubszych emulsji fotograficznej (4) str. 603).

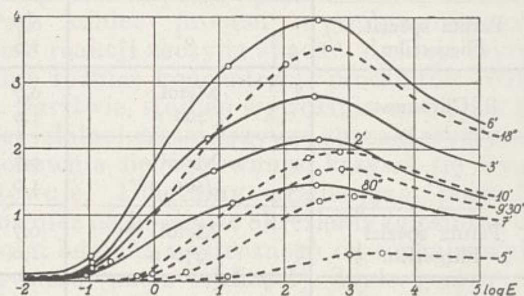
Dla sprawdzenia tego przypuszczenia została sporządzona emulsja o jednolitem ziarnie i bardzo silnie zaznaczonej solaryzacji we-



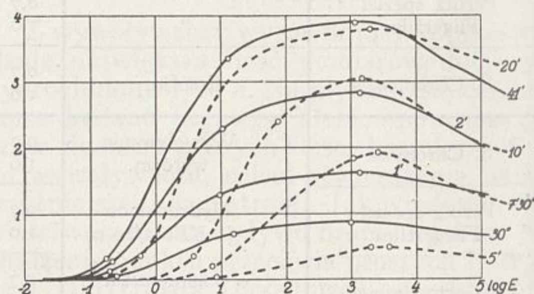
Rycina 6.
Alfa Ortochromatyczne. Linje pełne — metol hydrochinon; kreskowane — hydrochinon + *KBr* 0,2 *n*.



Rycina 7.
Perutz Special Fliegerfilm. Linje pełne — metol hydrochinon; kreskowane — hydrochinon + *KBr* 0,2 *n*.

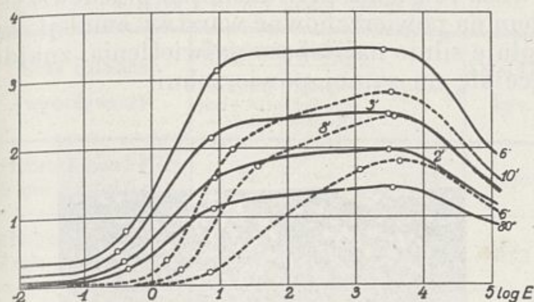


Rycina 8.
Superchromosa. Linje pełne — metol — hydrochinon; kreskowane — hydrochinon + *KBr* 0,2 *n*.

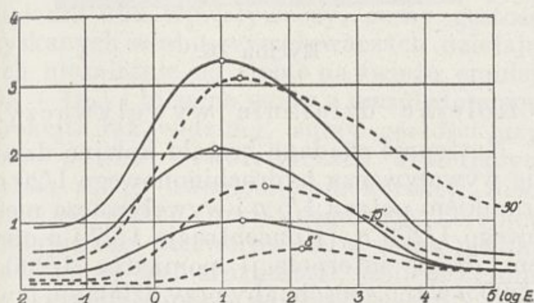


Rycina 9.
Perutz Special Fliegerfilm. Linje pełne — metol — hydrochinon; kreskowane — hydrochinon + *KBr* 0,2 *n*.

dług recepty L. Cramera (4) str. 47 i 48 emulsja B).



Rycina 10.
Alfa Ortochromatyczne Linje pełne — metol hydrochinon; kreskowane — hydrochinon + KBr 0,2 *n*.

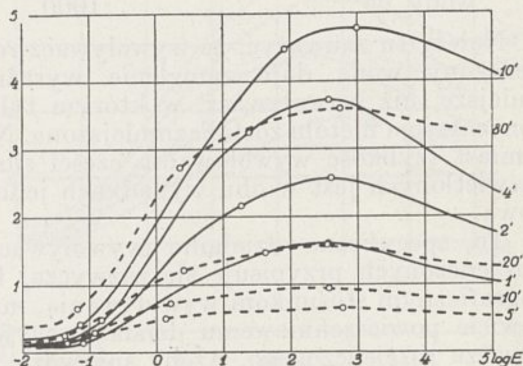


Rycina 11.
Emulsja solaryzująca. Linje pełne — metol hydrochinon; kreskowane — hydrochinon + KBr 0,2 *n*.

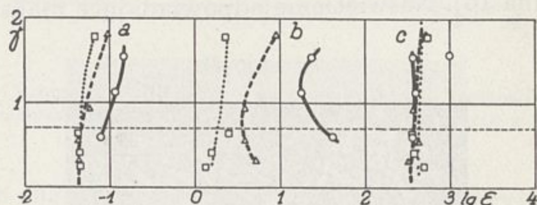
Okazuje się jednak, że maksymum krzywej tej emulsji przesuwa się bardzo wyraźnie pod wpływem bromku, potasu (rycina 11). Zatem przesunięcie maksymum pod wpływem bromku nie jest spowodowane różną szybkością wywoływania drobnych i grubszych ziarn, lecz jest cechą samego zjawiska solaryzacji.

Tablica I przedstawia cyfrowo przesunięcia *a*, *b* i *c* dla stopnia wywołania, stosowanego zazwyczaj w praktyce, mianowicie dla $\gamma = 0{,}7$ i $\gamma = 1$. Znajdujemy tam, że przesunięcie początku gradacji wynosi 0,6 — 1,5. Znaczy to, że jeżeli chodzi o uzyskanie negatywów całkiem identycznych, można przy pomocy wywoływaczy z bromkiem wyrównać 4 — 30-krotne prześwietlenie. Koniec użytecznego odcinka zachowuje się podobnie, przesunięcia jego są jednak większe, przy wywołaniu odpowiadającem warunkom praktyki wynosi 1, 2 — 3 jednostki, a zatem jeśli nie będziemy brali pod uwagę ogólnej krytości negatywu, lecz jego „rysunek świateł", można wyrównać 16 — 1000-krotne prześwietlenie. W rezultacie odcinek użyteczny w wywoływaczu o dużej zawartości bromku ulega przedłużeniu, w granicach 0,2 — 1,1. Fakt ten jest znany (8) i w praktyce wyzyskany został przy wywoływaniu autochromów przez firmę Lumière, która poleca zdjęcia silnie prześwietlać i wywoływać w kąpieli z dużym dodatkiem bromku potasu. Największy zysk wykazują emulsje o krótkim odcinku użytecznym, a długim obojętnym okresie solaryzacji.

Wywoływacze wyrównujące niedoświetlenie. Wyrównanie niedoświetlenia dokonuje się przez stosowanie wywoływaczy energicznych, silnie rozcieńczonych. Jako substancji wywołującej użyłem metolu, który, jak wykazał Bullok (9) najlepiej się nadaje do wywoływania słabych naświetleń. Wpływ rozcieńczenia substancji wywołującej jest znany. Zmniejszając w roztworze koncentrację metolu z pozostawieniem bez zmiany koncentracji pozostałych składników, otrzymuje się wywoływacze, w których gęstości negatywów przyrastają stosunkowo szybciej w miejscach słabo naświetlonych, niż w silnie naświetlonych. Przy tej samej wartości gamma krzywa osiąga w swem maksymum niższe zaczernienia. Zjawisko to ilustruje, rycina 12. Na diagramach gradacyjnych wyraża się się to przesunięciem krzywych *a* i *b* w lewo (rycina 13), przyczem krzywa *b* przesuwa się silniej i temsamem odcinek użyteczny wyraźnie się skraca. Przesunięcie krzywej *a* jest miarą wyrównania niedoświetlenia. Gdy zamiast zmieniać koncentrację tylko substancji wywołującej, będziemy proporcjonalnie zmniejszali koncentrację

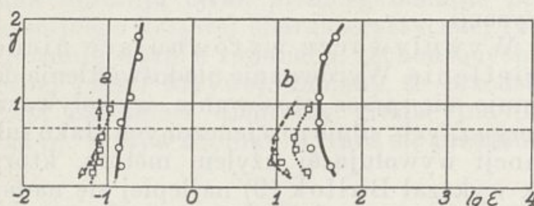


Rycina 12.
Super Chromosa. Linje pełne — metol 1/20 *n*, kreskowane — metol 1/500 *n*.



Rycina 13.
Super Chromosa. Linje pełne — metol hydrochinon; kreskowane metol 1/200 *n*; kropkowane metol 1/500 *n*

wszystkich składników, czyli rozcieńczali wywoływacz wodą, zmiana diagramów gradacyjnych będzie podobna, tylko ilościowo mniejsza (rycina 14). Diagram ten odnosi się do płyt



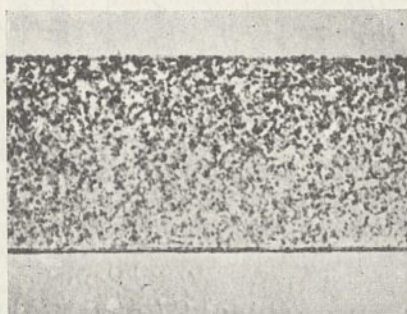
Rycina 14.
Chromosa. Linje pełne — wywoływacz metolowy (patrz tekst); kropkowane — rozcieńczony wodą 1/10 kreskowane — koncentracja metolu zmniejszona do 1/10-ty.

Chromosa i wywoływacza metolowego o składzie opartym na recepcie praktycznej, odbiegającym od przyjętego w innych pomiarach. Linje pełne odpowiadają składowi:

metol	4
siarczyn sodowy kryst. . .	40
potasz.	20
wody do	1000

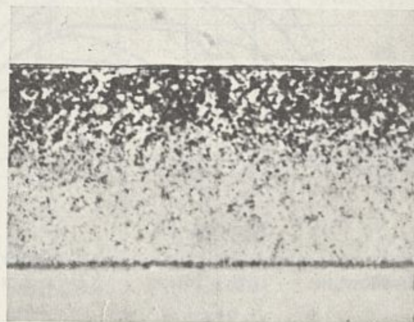
Należy tu zauważyć, że wywoływacz rozcieńczony wodą daje zamglenie wyraźnie mniejsze, niż wywoływacz, w którym tylko koncentracja metolu została zmniejszona. Natomiast szybkość wywoływania części silnie naświetlonych jest w obu wypadkach jednakowa.

To specyficzne działanie wywoływaczy rozcieńczonych przypisuje się zazwyczaj topograficznym stosunkom wywoływania, mianowicie powierzchniowemu działaniu wywoływacza rozcieńczonego. Ażeby sprawdzić to przypuszczenie wykonałem mikrofotografję przekrojów poprzecznych emulsji płyt S. Chromosa, wywołanych metolem 1/20 *n* przez 1 *min* (rycina 15) i 1/500 *n* przez 26 *min* (rycina 16). Naświetlenie odpowiadające maksy-



Rycina 15.

mum krzywej (E = 5). D obu próbek wynosi 1,60. Grubość przekroju 10/1000 *mm*, emulsja napęczniała w wodzie, powiększenie 320 razy. Mikrofotogramy wykazują w sposób niewątpliwy powierzchniowe działanie wywoływacza rozcieńczonego. A zatem wywoływacz rozcieńczony, działając przedewszystkiem na powierzchowne warstwy emulsji, wywołuje silnie najsłabsze naświetlenia, znajdujące się na samej powierzchni.



Rycina 16.

Kolejne działanie wywoływaczy.

Następnie zbadane zostało kolejne działanie wywoływacza hydrochinonowego 1/20 *n* z bromkiem potasu 1/5 *n* i wywoływacza metolowego 1/270 *n*. (Koncentrację 1/270 *n* obrałem drogą interpolacji pomiędzy 1/200 a 1/500 *n* w ten sposób, aby przy działaniu trwającem 10 *min* uzyskać wywołanie, odpowiadające warunkom praktyki). Postępowano w ten sposób, że próbkę po wywołaniu przez określony czas hydrochinonem z bromkiem opłókiwano dla przerwania wywoływania przez 5 *min* w 5% roztworze dwusiarczynu sodowego, następnie 5 *min* płókano energicznie wodą wodociągową i wywoływano metolem. Uzyskany rezultat porównano z efektem obu wywoływaczy, działających osobno. Wreszcie odwrócono kolejność działania wywoływaczy. Wyniki pomiarów wykazują, że przy zastosowaniu pierwszej kolejności, działanie obu wywoływaczy jest w znacznem przybliżeniu addytywne. Uzyskane gęstości są mniejsze, niż suma gęstości, uzyskanych w obu wywoływaczach, działających osobno na świeże próbki, należy jednakże uwzględnić, że wywoływacz metolowy napotyka przy kolejnem działaniu na emulsję częściowo już wywołaną. Możemy wziąść w rachubę tę tylko część obrazu utajonego, która pozostaje jeszcze do wywołania. Określić ją możemy, odejmując od znalezionej dla metolu D_∞ t. j. gęstości, uzyskanej po wywoływaniu nieskończenie długiem gęstość, którą płyta uzyskała w hydrochinonie D_H. Oznaczając przez D_M gęstość uzyskaną w samym metolu znajdujemy gęstość dla metolu z uwzględnieniem wywołania w hydrochinonie $D_{M\,kor}$ według wzoru

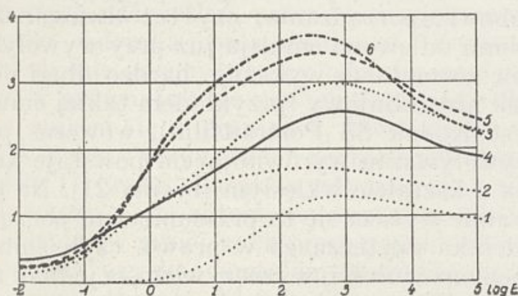
$$D_{M\,kor} = D_M \frac{D_\infty - D_H}{D_\infty}$$

TABLICA II.

D mierzone dla E=5. Wywoływacze: hydrochinon 1/20 *n*+ + *KBr* 2/10 *n* i metol 1/270 *n*.

Czas działania wywoływaczy	Działanie kolejne		D_H+D_M	D_H+D_M kor.
	Hydrochinon+*KBr*—Metol	Metol—Hydrochinon+*KBr*		
Hydrochinon+*KBr* 6 *min* Metol 6 *min*	1,84	—	1,88	1,70
Hydrochinon+*KBr* 8 *min* Metol 10 *min*	2,54	3,38	2,98	2,53
Hydrochinon+*KBr* 10 *min* Metol 15 *min*	3,63	—	4,06	3,22

Tablica II podaje dla E = 5 (maksymum krzywej) wartości uzyskane przy kolejnem działaniu obu wywoływaczy, sumy gęstości uzyskanych w obu wywoływaczach działających niezależnie od siebie na świeżą emulsję ($D_H + D_M$) i te same sumy z uwzględnieniem korekcji. Jak widzimy, sumy gęstości uzyskane w obu wywoływaczach działających osobno są po uwzględnieniu korekcji nieco niższe od efektu, uzyskanego przy kolejnem działaniu obu roztworów na tę samą próbkę. Zjawisko to jest zrozumiałe, jeśli przyjmiemy powierzchniowe działanie wywoływacza rozcieńczonego. Mianowicie wywoływacz ten, napotykając warstwę emulsji mniej bogatą w dający się zredukować bromek srebra, mniej się zużywa i sięga głębiej w warstwę, a zatem redukuje większą ilość srebra, niż by to odpowiadało sumie skorygowanej, jednakże z powodu powiększonej drogi dyfuzji, mniej, niż to odpowiada sumie bez korekcji. Rycina 17 przedstawia te zjawiska.



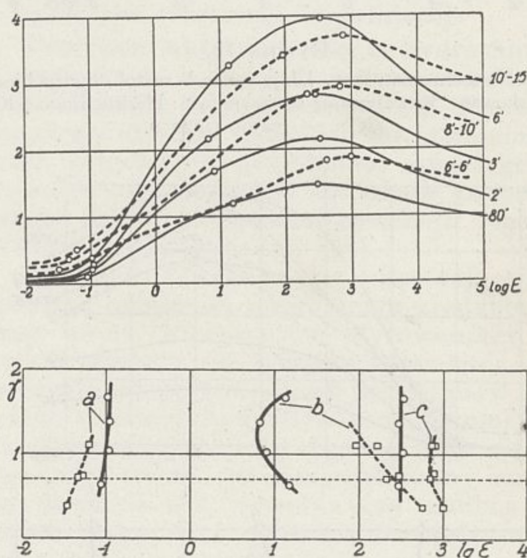
Rycina 17.

Super Chromosa. Linje kropkowane: 1. hydrochinon+*KBr* 1/5 *n* — 8 *min*; 2. metol 1/270 *n* 10 *min*; 3. suma arytmetyczna 1 i 2; 4. (linja pełna) — hydrochinon + *KBr* 1/5 *n* 8 *min*, dwusiarczyn 5 *min*, woda 5 *min*, metol 1/270 *n* 10 *min*; 5. (linja kreskowa) — metol 1/270 *n* 10 *min*, dwusiarczyn 5 *min*, woda 5 *min*, hydrochinon + *KBr* 1/5 *n* 8 *min*; 6. (kreska kropka) — metol hydrochinon 5 *min*.

Przebieg krzywej działania kolejnego jest zupełnie podobny do krzywej zsumowanej, osiąga tylko niższe wartości w górnej części i wykazuje wyższe zamglenie. Różni się natomiast znacznie od krzywych, uzyskanych przy wywoływaniu normalnem (rycina 17, krzywa 6). Mianowicie krzywa 4 posiada odcinek prostolinjowy przedłużony w obu kierunkach, a zwłaszcza w kierunku większych naświetleń. Mamy zatem do czynienia z wywoływaniem o zdecydowanym charakterze wyrównawczym.

Przy odwróceniu kolejności działania wywoływaczy, działania ich przestają już być addytywne (krzywa 5). Uzyskane gęstości stają się *znacznie wyższe*, niż suma efektów poszczególnych wywoływaczy działających osobno i krzywa charakterystyczna zbliża się swym kształtem do krzywej, uzyskanej przy wywoływaniu normalnem. Zupełnie analogiczne wyniki zostały uzyskane dla pary wywoływaczy: parafenylen-glicyna z bromkiem potasu i metol rozcieńczony. Wynik wywoływania był również w bardzo wysokiej mierze zależny od kolejności stosowania wywoływaczy.

Ryciny 18 i 19, 20 i 21 przedstawiają krzy-



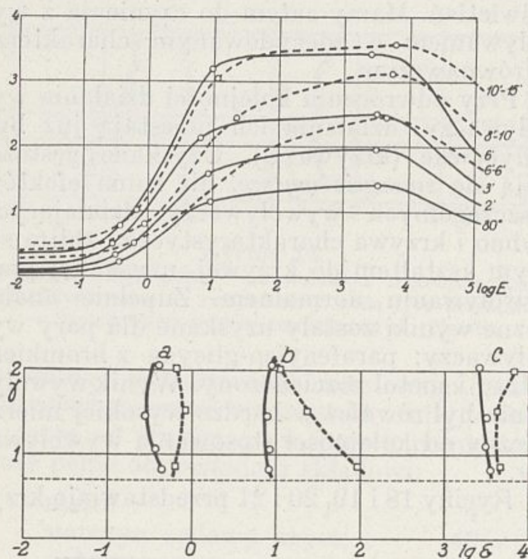
Rycina 18.

S. Chromosa. Linje pełne — metol hydrochinon, kreskowane wywoływanie wyrównujące: Hydrochinon + *KBr* 1/5 *n* — metol 1/270 *n*.

we charakterystyczne i diagramy gradacyjne uzyskane przy wywoływaniu wyrównującem w dwóch płynach, w porównaniu z metol-hydro-chinonem. Tablica I zawiera odnośne wartości cyfrowe.

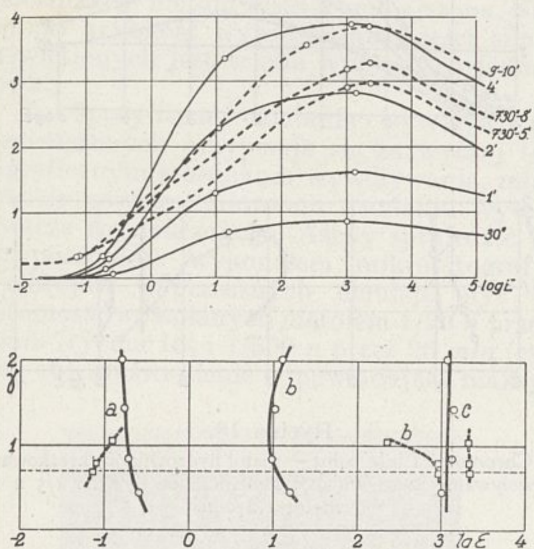
Płyty o niezbyt długim odcinku użytecznym, jak Perutz Fliegerfilm i Super Chromosa wykazują bardzo znaczny zysk przy wywoływaniu wyrównawczem w dwóch płynach. Czułość ich powiększa się wyraźnie przy równoczesnem wybitnem przesunięciu się górnej granicy odcinka użytecznego w prawo. Tem-samem gradacja użyteczna powiększa się znacznie, w przypadku filmu Perutza loga-

rytm gradacji wzrasta dwukrotnie, użyteczna skala naświetleń wzrosła z 1 : 40 na 1 : 3–5000 (zależnie od γ).



Rycina 19.

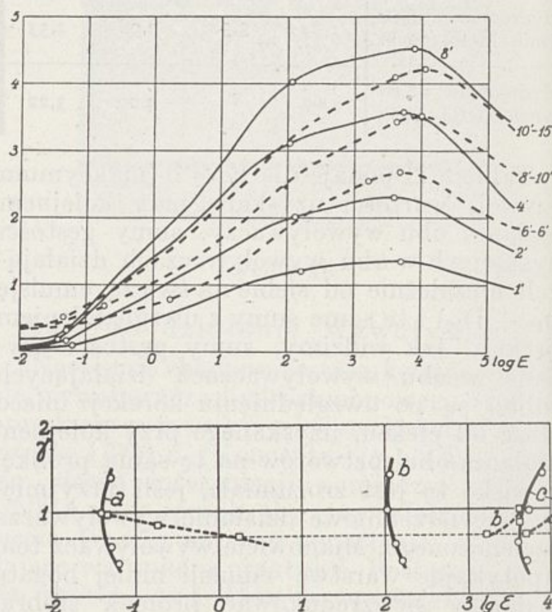
Alfa Ortochromatyczne. Linje pełne — metol hydrochinon, kreskowane wywoływanie wyrównujące: Hydrochinon+KBr 1/5 n — metol 1/270 n.



Rycina 20.

Perutz spezial Fliegerfilm. Linje pełne—metol hydrochinon, kreskowane wywoływanie wyrównujące: Hydrochinon+KBr 1/5 n — metol 1/270 n.

W przypadku płyt Alfa ortochromatycznych korzyści z wywoływania wyrównującego są również widoczne na krzywych na rycinie 19. Na diagramie, jednak obserwujemy zmniejszenie się czułości, spowodowane silnem wygięciem dolnego odcinka krzywej, którego przyczyną jest prawdopodobnie dość duże zamglenie. Początek gradacji przesuwa się przez to w kierunku większych naświetleń. Prawdopodobnie przez zastąpienie hydrochinonu glicyną (patrz niżej) i lepiej dobrane czasy wywoływania uda się tego uniknąć. Wyprostowanie krzywej tem większy obejmuje odcinek, im niższy stopień wywołania. Decydując się na niższe jeszcze γ, co przy kontrastowych objektach może być pożądane, możemy odcinek użyteczny jeszcze bardziej przedłużyć.



Rycina 21.

Kodak S. S. Portraitfilm. Linje pełne—metol hydrochinon, kreskowane wywoływanie wyrównujące: Hydrochinon+KBr 1/5 n — metol 1/270 n.

Natomiast, jeśli dzięki specjalnemu sposobowi sporządzania, czy też dwuwarstwowemu odlewowi emulsja już przy wywoływaniu normalnem wykazuje bardzo długi odcinek prostolinjowy (przykładem takiej emulsji jest Kodak SS Portraitfilm), wówczas przy wywoływaniu wyrównującem powstaje krzywa o kształcie wklęsłym (rycina 21). Na diagramie wyraża się to przesunięciem początku odcinka użytecznego w prawo, czyli zmniejszeniem czułości, w rzeczywistości jednak mamy tylko zmniejszenie bogactwa rysunku w cieniach. Zresztą przy wywołyniu do $\gamma = 1$ (Hydrochinon + KBr 10 min, Metol 15 min) film kodakowski daje najdłuższy odcinek użyteczny, jaki udało się w czasie tej pracy uzyskać, mianowicie skala naświetleń wynosi 5 jednostek logarytmicznych, to znaczy 1 : 100 000. Krzywe o kształcie wklęsłym przedstawiają nieraz korzyści w subjektywnem oddaniu wartości tonalnych objektu (1) str. 81), szczególnie gdy chodzi o podkreślenie rysunku świateł z pominięciem półtonów i cieni. Zdarza się to często w portrecie (światła kończyste) lub czasem w krajobrazie, np. gdy

chodzi specjalnie o niebo. Krzywe o kształcie wklęsłym są wówczas korzystniejsze od krzywych zbliżonych do prostej, lub tembardziej wypukłych, które z reguły są najmniej odpowiednie. Krzywe o kształcie wklęsłym można przy pomocy wywoływania wyrównującego uzyskać na każdej prawie emulsji przez przedłużenie czasu wywoływania o wywoływaczu z bromkiem np. do 8 *min* lub 10 *min* i skracanie wywoływania w wywoływaczu rozcieńczonym np. do 6 *min*.

Działanie kąpieli z dwusiarczynem sodowym pomiędzy pierwszym i drugim wywoływaczem polega na szybkiem przerwaniu działania wywoływacza. W praktyce można ja opuścić, co jak wykazały pomiary będzie równoznaczne z przedłużeniem czasu działania pierwszego wywoływacza o około 20 *sek*.

Następnie dla porównania zbadano dwa preparaty handlowe, polecone jako wywoływacze drobnoziarniste i wyrównujące, mianowicie Perutz Feinkorn und Ausgleichentwickler i Emofin oraz wywoływacz drobnoziarnisty według przepisu Capstaffa (Kodak D 76). Wszystkie te wywoływacze mają właściwości wyrównujące niedoświetlenie, przesuwają początek odcinka prostolinijnego w kierunku mniejszych naświetleń[2]). Efekt ten jest najmniej widoczny przy Emofinie która daje krzywe najbardziej zbliżone do normalnych. Na krzywych odpowiadających Emofinie i wywoływaczowi Kodak D 76, koniec odcinka prostolinijnego jest również przesunięty w lewo, przebieg krzywych jest zatem podobny do krzywych wywoływaczy rozcieńczonych. Natomiast wywoływacz Perutz'a przesuwa koniec odcinka prostolinijnego wyraźnie w kierunku większych naświetleń, przez co powiększa się długość odcinka prostolinijnego. Zarówno przesunięcie górnej granicy odcinka użytecznego w prawo, jak też powiększenie jego długości mieści się w granicach, które dadzą się uzyskać w wywoływaczach normalnych (patrz tablicę I). Cechą charakterystyczną tych wywoływaczy jest zatem wyrównanie niedoświetlenia (w mniejszych nieco granicach, niż to można uzyskać metolem rozcieńczonym) przyczem długość odcinka użytecznego nie ulega zmianie, lub nieznacznie się powiększa.

Zamglenie.

Porównując krzywe 4 i 5 na rycinie 17 widzimy, że przy zastosowaniu kolejności hydrochinon-metol otrzymujemy znacznie silniejsze zamglenie, niż przy kolejności odwrotnej. Większe zamglenie próbek wywoływanych w wywoływaczu metolowym, traktowanych poprzednio hydrochinonem z dużą zawartością bromku, który w tych warunkach nie daje nawet śladu zamglenia, jest zjawiskiem występującym regularnie.

Szczegółowe badania wykazały, że zamglenie to jest powodowane przez obecność hydrochinonu w wywoływaczu i że pozostałe składniki są bez wpływu, lub wywierają wpływ minimalny. Użycie hydrochinonu o znacznie wyższym stopniu czystości, jakoteż wywoływacza częściowo utlenionego przez 60 godzinne przechowywanie w otwartem do połowy napełnionem naczyniu wykazało, że zanieczyszczenia lub produkty powstające przy utlenianiu hydrochinonu nie odgrywają tu roli. Natomiast czysty (nie zawierający alkaljów) 1/20 *n* roztwór hydrochinonu nie wywiera działania zadymiającego. Zastąpienie hydrochinonu w wywoływaczu parafenylenoglicyną powoduje znaczne zmniejszenie dymku. Zamglenie uzyskane jest tylko o 0,05 wyższe, niż zamglenie próbki traktowanej przed wywołaniem w metolu płynem, zawierającym wszystkie składniki wywoływacza, z wyjątkiem substancji wywołującej.

Powyższe fakty dowodzą, że hydrochinon w warunkach, w których wykonywane były doświadczenia, daje opisane przez E. Fuchsa zamglenie utajone, spowodowane utlenianiem przez powietrze hydrochinonu, zawartego w wywoływanej warstwie. Zamglenie to przypisuje Fuchs chemiluminescencji reakcji utleniania hydrochinonu (11).

Wnioski teoretyczne. Interesujące jest zjawisko zależności ilości srebra zredukowanego przez wywoływacz wyrównujący w dwóch płynach, od kolejności działania poszczególnych płynów. Działając najpierw metolem, a później hydrochinonem z bromkiem na płytę, otrzymujemy większą ilość zredukowanego srebra, niż otrzymalibyśmy sumując działania obu wywoływaczy zosobna na świeżą płytę. To zwiększone działania możemy oczywiście przypisać tylko wywoływaczowi z bromkiem.

Mikrofotografja na rycinie 16 przedstawia emulsję po ukończonem działaniu wywoływacza rozcieńczonego. Pod silnie wywołaną gruboziarnistą warstwą powierzchniową, widzimy ziarna drobne rozsiane w całej miąższości emulsji. Hydrochinon z bromkiem działając na taką warstwę, której wywoływanie jest już rozpoczęte, redukuje, pomimo znacznie dłuższej drogi dyfuzji, więcej srebra, niż gdyby działał na warstwę zupełnie świeżą. Możemy to przypisać tylko skróceniu (lub usunięciu), charakterystycznego dla wywoływaczy z bromkiem, okresu indukcji przez pierwszy wywoływacz, który aktywował centra redukcyjne przez ich powiększenie. Rozszerzając to rozumowanie dochodzimy do wniosku, że u wywoływaczy posiadających długi okres indukcji, okres ten jest funkcją

[2]) Po wykonaniu niniejszych pomiarów zjawisko to zostało opublikowane przez Schwarz'a (10).

wielkości centrów redukcyjnych i maleje z ich wzrostem. U wywoływaczy, nie posiadających okresu indukcji „szybkich", reakcja jest niezależna od wielkości centrów i przebiega w przybliżeniu według równania pierwszego stopnia ze względu na zdatny do redukcji bromek srebra („substancję obrazu utajonego") (2) str. 12). Natomiast przy „wywoływaniu opóźnionem", przebiegający w ten sam sposób okres wywoływania normalnego poprzedzony jest okresem wzrostu centrów redukcyjnych, przebiegającego według innego równania kinetycznego (autokatalitycznie). Przebieg tego stadjum reakcji zależny jest od wielkości początkowej centrów redukcyjnych. Natomiast warunki określające wywoływalność centrum pozostają dla obu rodzajów wywoływaczy te same, różna jest tylko kinetyka wywoływania.

Hipoteza ta tłómaczy cały szereg zjawisk z dziedziny wywoływania. Zdaje się nie ulegać wątpliwości, że wielkość centrów redukcyjnych rośnie z naświetleniem na całej skali naświetleń z solaryzacją włącznie (13) str. 139 i nast.). Opóźnione wywoływanie słabiej naświetlonych części płyty w wywoływaczach „powolnych", a w szczególności w wywoływaczach z dużą ilością bromków byłoby spowodowane mniejszemi wymiarami centrów redukcyjnych w tych częściach. Obniżenie punktu przecięcia prostych Hurtera i Driffielda, spowodowane przez dodatek bromków, byłoby funkcją zmienności wielkości centrów z naświetleniem. Teorja ta tłómaczy, dlaczego wywoływacze o długim okresie indukcji zamieniają poziome odcinki krzywej (obojętny okres solaryzacji) na odcinki wstępujące. W odcinkach tych bowiem wielkość centrów rośnie z naświetleniem. Tłómaczy nam również przesunięcie maksymum krzywej charakterystycznej. W okresie solaryzacji wzrasta dalej wielkość, natomiast maleje ilość aktywnych centrów redukcyjnych (4) str. 585 i następne oraz (14). A zatem w wywoływaczu, wrażliwym na wielkość centrów, maksymum musi być przesunięte w stronę wielkich, a nielicznych centrów. Przy kompletnem wywołaniu jednak decyduje ilość centrów i maksymum wraca do pierwotnego położenia. Natomiast teorja ta jest sprzeczna z katalityczną teorją solaryzacji, w myśl której centra większe wcale się nie wywołują (13) str. 261)

Wnioski praktyczne.

Zastosowanie wywoływania wyrównującego w dwóch płynach daje duże korzyści praktyczne w tych wypadkach, gdy chodzi o wywołanie zdjęć o dużej rozpiętości jasności, lub o równoczesne wywoływanie zdjęć różnie naświetlonych. Bodajże najważniejszym dla praktyki rezultatem niniejszej pracy jest stwierdzenie nieskuteczności wywoływania w dwóch płynach, jeśli zastosujemy najpierw wywoływacz dostosowany do niedoświetlenia, później zaś dostosowany do prześwietlenia. Z faktu tego można wyciągnąć dalszy wniosek, że przy wywoływaniu zdjęć o wątpliwem naświetleniu należy zawsze zaczynać od wywoływacza, przeznaczonego dla zdjęć prześwietlonych. Nie jest to wcale niebezpieczne dla rysunku w cieniach, w razie gdyby zdjęcie okazało się niedoświetlone. Natomiast użycie jako wywoływacza rozpoznawczego, którego celem jest stwierdzenie stopnia naświetlenia zdjęcia, wywoływacza normalnego lub dostosowanego do niedoświetlenia, np. wywoływacza przewlekłego jak to nieraz bywa polecane, jest zupełnie niewłaściwe (15). Również stosowany powszechnie dodatek bromku do wywoływacza po rozpoczęciu wywoływania wywiera bardzo niewielki skutek, co zresztą dawno jest znane z praktyki, (16) lecz mimo to stale polecane.

Ze względu na zamglenie, do wywoływania wyrównującego w dwóch płynach nie należy używać hydrochinonu, lecz parafenylenoglicyny. Jednakże wywoływacz glicynowy, o składzie podanym w rozdziale p. t. metoda pracy, z dodatkiem 0,2 *n* KBr pracuje bardzo powoli, daje małe gęstości i strąt srebrowy dwubarwny. Zmniejszając koncentrację KBr do 0,1 *n*, otrzymujemy krzywe charakterystyczne, nieznacznie różne od uzyskanych przy hydrochinonie + KBr 0,2 *n*. Przy wywoływaniu w dwóch kąpielach różnice te jednak nie dają się zauważyć. Krzywe z wyjątkiem dolnej części (zamglenie) pokrywają się z krzywemi hydrochinon + 0,2 *n* KBr — metol. Jednakże czasy wywoływania są bardzo długie, mianowicie 15 — 20 *min*. Dlatego w recepcie praktycznej podwoiłem koncentrację glicyny i sodę zastąpiłem potaszem. Przy rozpuszczaniu należy płyny nieco ogrzać:

I.	Glicyna	15 *g*
	siarczyn sodowy bezwodny .	25 *g*
	lub krystaliczny	50 *g*
	potas z bezwodny	50 *g*
	bromek potasu	10 *g*
	wody dopełnić do	250 *cm*³
II.	Metol	0,7 *g*
	siarczyn sodowy bezwodny .	25,0 *g*
	lub krystaliczny	50 *g*
	węglan sodowy bezwodny. .	40 *g*
	lub krystaliczny	100 *g*
	wody dopełnić do	250 *cm*³

Normalny czas wywoływania wynosi przy 18° 8 — 10 *min* w płynie I i 10 — 15 *min* w płynie II. Pomiędzy I i II płynem płóczemy wodą ok. 2 *min*. (Oczywiście optymalny czas wywoływania jest zależny od materjału). Przy materjale silnie zadymiającym można w pły-

nie II zmniejszyć ilość węglanu sodowego do 1/2 lub nawet 1/3 podanej ilości.

Streszczenie.

Odcinek krzywej charakterystycznej emulsji fotograficznej, w którym $\frac{dD}{dE} > \frac{\gamma}{2}$, nazwano odcinkiem użytecznym, zaś rzut tego odcinka na oś naświetleń, gradacją użyteczną. Zależność początku i końca gradacji użytecznej od współczynnika wywoływania γ przedstawiono graficznie. Pozwoliło to na ilościowe określenie wpływów poszczególnych wywoływaczy.

W wywoływaczach normalnych koniec tego odcinka przesuwa się z rosnącem wywołaniem w kierunku mniejszych naświetleń, osiąga minimum i ponownie przesuwa się ku większym naświetleniom. Zjawisko to tłómaczy się stosunkami dyfuzji wywoływacza i produktów reakcji w warstwie wywoływanej.

Wywoływacze dostosowane do prześwietlenia, to jest mało energiczne, z bromkiem potasu, przesuwają odcinek użyteczny w kierunku większych naświetleń i powiększają jego długość. Maksymum krzywej ulega w tych wywoływaczach również przesunięciu w prawo. Przesunięcia te maleją ze wzrostem γ i przy silnem wywołaniu krzywa powraca do kształtu normalnego.

Wywoływacze, wyrównujące niedoświetlenie, to jest energiczne, silnie rozcieńczone, przesuwają odcinek użyteczny w kierunku mniejszych naświetleń i pomniejszają jego długość.

Wywoływacze „drobnoziarniste i wyrównawcze" przesuwają odcinek użyteczny w kierunku mniejszych naświetleń, bez większego wpływu na jego długość.

Efekt kolejnego działania wywoływaczy, dostosowanych do prześwietlenia i do niedoświetlenia, zależny jest od kolejności działania. Działając najpierw wywoływaczem dostosowanym do prześwietlenia, uzyskuje się znaczne przedłużenie gradacji użytecznej w obu kierunkach (wywoływanie wyrównujące). Przy kolejności odwróconej uzyskuje się krzywe zbliżone do normalnych.

Dla wyjaśnienia tych zjawisk założono, że w wywoływaczach o długim okresie indukcji, okres ten jest funkcją wielkości centrów redukcyjnych i maleje ze wzrostem tych centrów. Teorja ta tłómaczy wszystkie opisane zjawiska.

LITERATURA.

1. E. Goldberg: Aufbau des photographischen Bildes, Halle 1925.
2. A. H. Nietz: The theory of development, Rochester 1922.
3. J. Cuenat: Wirkungsweise photographischer Entwickler im Vergleich zu Metolhydrochinon. Promotionsarbeit, Zürich 1933.
4. L. Cramer: Die Grundlagen photographischer Negativferfahren, Halle 1927.
5. J. M. Eder, Jahrb. für Photographie 1903, str. 20.
6. W. Romer: Densometr dla dużych gęstości, Fotograf Polski, zesz. 8, 148, (1933).
7. M. Hesse C. Amédée-Mannheim: La photographie, Paris 1932, str. 131.
8. F. W. T. Krohn: Mechanizm wywoływania płyty żelatynowej, Photograph. J. **58**, 179, (1918), według Sc. Ind. Photograph. [1] T. 3 M, str. 8 i 21.
9. E. R. Bullock: Variation du seuil de sensibilité d'une émulsion avec le developpateur, Sc. Ind. Photograph. [1] T. 6M str. 33 i 41, T. 7M, str. 5 i 9, T. 9M, str. 24 i 29.
10. G. Schwarz: Untersuchungen an Feinkornentwicklern, Photograph. Korr. (1934) T. 70. Beil. 1, str. 5.
11. E. Fuchs: Zamglenie spowodowane utlenianiem przez powietrze wywoływacza, którym nasycona jest emulsja. Photograph. Ind. 27 i 45, (1924), według Sc. Ind. Photograph. [1]. T. 4R, str. 58.
12. S. E. Sheppard u. C. E. Mees: Untersuchungen über die Theorie des photographischen Prozesses, Halle 1912, str. 57 i nast.
13. W. Meidinger: Die Theoretischen Grundlagen der photographischen Prozesse, Wien 1932.
14. H. Arens: Über die Natur des latenten Bildes bei physikalischer Entwicklung, Bericht über den VIII intern. Kongress der Photographie, Leipzig. 1932.
15. A. Hübl: Die Entwicklung der photographischen Bromsilbergelatine bei zweifelhaft richtiger Exposition, 5 Aufl. Halle 1923.
16. Photograph. J. 290, (1904).

ZUSAMMENFASSUNG.

Studien über ausgleichende Entwickelung.

Der Abschnitt der charakteristischen Kurve, wo $\frac{dD}{dE} > \frac{\gamma}{2}$ ist, wurde *brauchbarer Abschnitt* und seine Projektion auf die Belichtungsachse, *Gebrauchs-Gradation* genannt. Die Abhängigkeit der Anfangs- und Endpunkte der Gebrauchsgradation (in der log E-Skala) vom Entwicklungskoeffizienten γ wurde graphisch dargestellt. Diese Massnahme ergab die Möglichkeit die praktischen Resultate verschiedener Entwicklungsarten zahlenmässig zu bestimmen.

In normalen Entwicklern verschiebt sich der Endpunkt des brauchbaren Abschnittes mit wachsenden Gamma-Werten in der Richtung der schwächeren Belichtungen, erreicht ein Minimum, um dann wiederum nach rechts zu wandern. Dieses Verhalten lässt sich durch Wechselwirkungen der Diffusion des Entwicklers und der Reaktionsprodukte in der Emulsionsschicht erklären.

Mit Bromkalium versetzte Entwickler von kleinem Reduktionspotential (die Unterbelichtung ausgleichende Entwickler) verschieben den brauchbaren Abschnitt in der Richtung der wachsenden Belichtungen und verlängern sie. Das Maximum der charakteristischen Kurve wird in demselben Sinne verschoben. Diese Effekte werden mit wachsenden Gamma-Werten und bei starker Entwicklung kleiner. Zuletzt erhält die charakteristische Kurve fast ihre normale Gestalt.

Verdünnte, energische (die Unterbelichtung ausgleichen-

de) Entwickler verschieben den brauchbaren Abschnitt in der Richtung der kleineren Belichtungen und verkürzen ihn.

„Feinkorn- und Ausgleichentwickler" verschieben den brauchbaren Abschnitt in der Richtung der kleineren Belichtungen ohne seine Länge erheblicher zu beeinflussen.

Der Effekt einer aufeinander folgenden Einwirkung von Entwicklern die der Überbelichtung und der Unterbelichtung angepasst sind, ist von der Reihenfolge der Einwirkung abhängig. Wenn man zuerst den der Uberbelichtung angepassten Entwickler wirken lässt so wird eine bedeutende Verlängerung der Gebrauchsgradation in beiden Richtungen erreicht (ausgleichende Wirkung). Bei Umkehrung der Einwirkungsfolge resultieren Kurven, welche den normalen ganz ähnlich sind.

Zur Erklärung dieser Tatsachen wurde angenommen, dass in den, eine grosse Induktionsperiode zeigenden Entwicklern, die Induktionszeit eine Funktion der Grösse der Reduktionszentren ist. Mit wachsender Grösse dieser Zentren wird die Induktionsperiode kürzer. Diese Theorie erklärt alle oben beschriebenen Tatsachen.

Paliwo ciekłe z etylenu

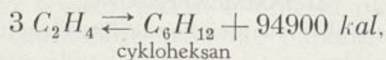
Combustible liquide à partire de l'éthylène

Prof. K. SMOLEŃSKI i inż. S. KOWALEWSKI

Zakład Technologji Ogólnej Organicznej Politechniki Warszawskiej

Nadeszło 27 lutego 1934

W badaniach, wykonanych dawniej przez jednego z nas, wspólnie z p. J. Dubois, nad termicznym rozkładem etylenu[1]), znaleźliśmy, że w wyższych temperaturach znaczna część C_2H_4 ulega polimeryacji i dalszym przemianom, w wyniku których powstają ciekłe (w zwykłej temperaturze) węglowodory. W 700—750° pod ciśnieniem zwykłem ze 100 cz. C_2H_4 tworzy się ok. 40 — 45% węglowodorów ciekłych (i stałych) o wybitnie aromatycznym charakterze. Reakcjom polimeryzacji etylenu, np. według najprostszego wzoru:



$$3\,C_2H_4 \rightleftarrows \underset{\text{cykloheksan}}{C_6H_{12}} + 94900\ kal.$$

towarzyszy zmniejszenie się liczby cząsteczek i dodatni efekt cieplny. Opierając się więc na ogólnych zasadach termodynamiki, wolno było mniemać, że wydajność ciekłych węglowodorów przy przemianach termicznych C_2H_4 może być znacznie zwiększona, jeżeli proces polimeryzacji prowadzić pod znacznie zwiększonem ciśnieniem, stosując jednocześnie dostatecznie niską temperaturę. Potwierdzenie takiego mniemania można było widzieć w wykonanych o wiele dawniej (1906 — 1913 r.) pracach rosyjskiego chemika W. Ipatjewa[2]). Mając na widoku bardziej wszechstronne zbadanie sposobu wykonania polimeryzacji, przebiegu samego procesu oraz ilościowego i jakościowego charakteru otrzymanych ciekłych produktów, wykonaliśmy, wspólnie z pp. K. Cybulskim i W. Sliwonikiem, w 1927—28 r. kilka seryj doświadczeń nad otrzymywaniem „paliwa ciekłego" na drodze termicznej polimeryzacji etylenu pod ciśnieniem[3]).

Sposób wykonania doświadczeń. Proces polimeryzacji prowadziliśmy w specjalnym stalowym autoklawie („bombie"), wykonanym przez firmę Andreas Hofer Mülheim-Ruhr, o pojemności ok. 2 *l*, wypróbowanym na robocze ciśnienie do 520 *atm* (na gorąco). Przygotowywaliśmy przeważnie sami etylen (o 90 — 92% C_2H_4) i wtłaczaliśmy do autoklawu za pomocą trójstopniowej sprężarki wysokiego ciśnienia, nabytej w tejże firmie A. Hofer. Całkowita szczelność autoklawu była uprzednio sprawdzana przez napełnianie wodorem pod ciśnieniem, ogrzewanie do ok. 400° i ochładzanie. Do ogrzewania autoklawu służył specjalny piecyk, w którym umieszczano autoklaw i nadawano mu powolny ruch obrotowy. Sprawdzony manometr i termometr (umieszczony w gilzie) pozwalały co kilka minut notować ciśnienie (P) i temperaturę (T). Ilość załadowanego do autoklawu etylenu (w litrach i gramach) obliczano według zawartości czystego C_2H_4 w gazie i pierwotnego ciśnienia w autoklawie, uwzględniając jego pojemność; korzystano przytem początkowo z tablic Amagat'a[4]), a następnie z niedawno ogłoszonych danych firmy Stolzenberg z Hamburga[5]). Po ukończeniu ogrzewania wypuszczano pozostałe gazy, przepuszczając je po drodze do gazomierza przez skrubery z olejem antracenowym i z węglem aktywowanym (w celu zatrzymania najbardziej lotnych węglowodorów) i przez zegar.

---

[1]) Wyniki tych badań częściowo podane zostały drukiem, Przemysł Chem. **11**, 177, (1927). Porównaj też rozprawę doktorską p. J. Dubois: „O przemianach termicznych etylenu", Warszawa, 1931, str. 99 i następne.

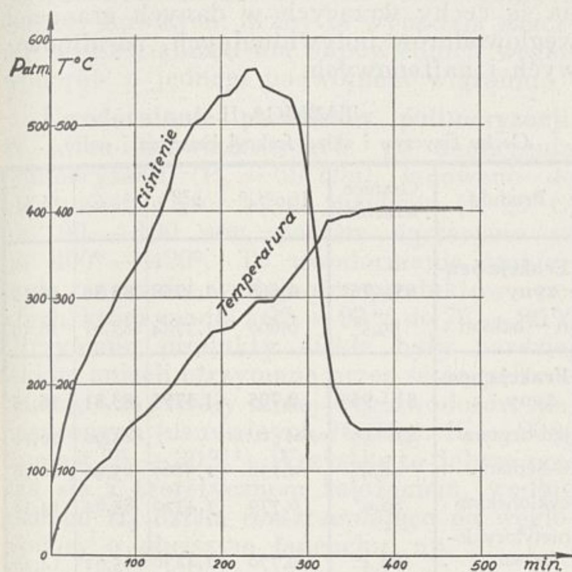
[2]) Liczne prace, ogłoszone w „Żurnał Russkago Fiziko-Chimiczeskago Obszczestwa".

[3]) Wyniki tych badań były częściowo referowane na II Zjeździe chemików polskich w Poznaniu (1929 r.); porównaj: Przemysł Chem. **13**, 360, (1929).

[4]) Dr. A. Winkelmann. Handbuch der Physik., III, 1121.

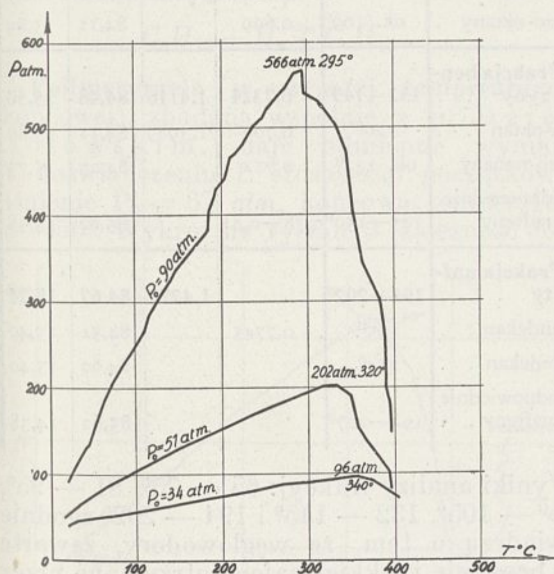
[5]) Z. angew. Chem., **49**, 1121, (1929).

Z wymierzonej objętości gazów i z ich ciężaru właściwego obliczano ich ilość w gramach; oznaczano skład chemiczny gazu. Otrzymane produkty ciekłe, których ilość wynosiła w jednem doświadczeniu, zależnie od ciśnienia początkowego i innych czynników, od 100 do 500 *g*, poddawano szczegółowemu badaniu, którego opis przytoczony będzie dalej. Układano bilans doświadczenia.



Rycina 1

Zależność ciśnienia i temperatury od czasu ogrzewania.

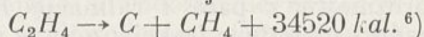


Rycina 2.

Zależność ciśnienia od temperatury. Temperatura końcowa: 400°.

Bieg procesu polimeryzacji uwidoczniają wykresy (ryciny 1 i 2). Doświadczenia głównej serji różniły się między sobą wysokością początkowego ciśnienia P_0 gazu w autoklawie, które wynosiło: 34 *atm*, 51 *atm* i 90 *atm*. Rycina 1 daje nam pojęcie o biegu procesu w czasie, dla początkowego ciśnienia 90 *atm*. Ogrzewanie pieca regulowano w ten sposób, ażeby temperatura stopniowo i powoli, np. w przeciągu 300 *min*, doszła do maksymalnej temperatury 400°, poczem temperaturę tę utrzymywano jeszcze przez czas pewien, np. 120 — 150 *min*. W czasie pierwszego okresu ogrzewania ciśnienie stopniowo wzrastało, dochodząc w pewnym momencie (w danym przypadku po upływie 235 *min*), po dojściu do ok. 300°, do maksymum (w danym przypadku 566 *atm*), poczem pomimo dalszego podnoszenia temperatury (aż do 400°), ciśnienie szybko zaczyna spadać. Spadek ciśnienia spowodowany jest, oczywiście, przez rozpoczynającą się w temperaturze ok. 300° i szybko postępującą naprzód polimeryzację. Po pewnym czasie ciśnienie spada do pewnego minimum, w danym przypadku 148 *atm* w 400° (36 *atm* w 20°), poczem pozostaje bez zmiany. Jest to oznaką końca polimeryzacji. Na wykresie (rycina 2) mamy przedstawiony przebieg procesu w układzie: temperatura → ciśnienie, dla trzech początkowych ciśnień: $P_0 = 34$ *atm*, 51 i 90 *atm*. Taki wykres jest bardziej charakterystyczny, gdyż przebieg polimeryzacji jest w dużej mierze niezależny od szybkości ogrzewania. Temperatura, w której ciśnienie dochodzi do maksymum i zaczyna spadać, czyli temperatura początku polimeryzacji zależy w pewnej mierze od ciśnienia początkowego, czyli od stężenia załadowanego C_2H_4 (*mol/l*): przy $P_0 = 90$ *atm*, temperatura ta wynosi ok. 300°, przy 51 *atm* ok. 320°, przy 34 *atm* — ok. 340°.

Przy zbyt szybkiem ogrzewaniu, w paru pierwszych doświadczeniach, w momencie rozpoczęcia polimeryzacji i początkowego szybkiego jej biegu, miały miejsce „wybuchy" (gwałtowny wzrost ciśnienia i temperatury), które mogą być niebezpieczne. Po jednym z takich „wybuchów", przerwawszy bieg procesu przez szybkie ostudzenie, zbadaliśmy produkty reakcji. Okazało się, że są niemi sadza (C) i CH_4, przyczem ustosunkowanie się ilościowe tych produktów dobrze odpowiada wzorowi reakcji rozkładu:



$$C_2H_4 \rightarrow C + CH_4 + 34520 \; kal.$$ [6])

Powodem, sprzyjającym wybuchowi, jest niewątpliwie znaczny efekt cieplny procesu polimeryzacji, powodujący miejscowe przegrzanie, i wysoki efekt cieplny egzotermicznej reakcji rozkładu C_2H_4. Reakcja ta ma, zapewne, przebieg autokatalityczny.

Produkty ciekłe, ich wydajność i skład chemiczny. Ogólna ilość produktów ciekłych, licząc na wyjściowy etylen, jest wysoka i wzrasta ze wzrostem początkowego ciśnienia P_0 (stężenia) etylenu, wynosząc:

[6]) Przytoczone efekty cieplne reakcyj obliczono, przyjmując: ciepło spalania $C = 97{,}8$ *Kal*, a C_2H_4 — 344,6 *Kal*. (Mixter).

	P_0		Wydajność ciekłych produktów
Doświadcz. A	34 *atm*	—	ok. 80%
„ B	51 *atm*	—	ok. 92%
„ C	90 *atm*	—	ok. 97%

Całkowita ciecz surowa (sztuczna „ropa") posiada w przechodzącem świetle barwę brunatno-czerwoną, w odbitem — zielonkawą. Oto cechy fizyczne i skład tych cieczy surowych:

P_0	$d^{20}/_4$	$n_D^{20^\circ}$	C	H
A — 34 *atm*	0,764	1,430		
B — 51 *atm*	0,775	1,437	84,99	14,82
C — 90 *atm*	0,792	1,440		

Ciecz surową poddawano dystylacji Englerowskiej, zbierając frakcje: „benzyny" — do 150⁰, nafty — 150 — 275⁰, pośrednią — 275⁰— 300⁰, i pozostałość (oleje smarne) — powyżej 300⁰. Wyniki przedstawione są w tablicy I.

TABLICA I.

Ilość frakcyj przy dystylacji „cieczy surowych".

Nazwa frakcji	Granice wrzenia	Doświadczenie, o ciśnieniu początkowem P_0		
		A—34 *atm*	B—50 *atm*	C—90 *atm*
Benzyna . .	do 150⁰	45,6%	29,5%	19,5%
Nafta . . .	150⁰—275⁰	39,6	42,5	28,5
Fr. pośrednia	275⁰—300⁰	6,0	6,6	6,8
Oleje smarne	$>$300⁰	8,2	21,0	43,5

Przy niskiem początkowem ciśnieniu 34 *atm* otrzymujemy wysoką zawartość frakcyj lżejszych: benzyny — 45,6 i nafty — 39,6, razem 85%, a bardzo niską wysokowrzących; przy wysokiem początkowem ciśnieniu 90 *atm* względnie mało benzyny i nafty (razem 48%), a względnie dużo frakcyj wysoko-wrzących, bo 43,5% powyżej 300⁰. Wyniki takie dobrze się zgadzają z teoretycznem założeniem o działaniu wysokiego ciśnienia na polimeryzację. „Oleje smarne" z doświadczenia C (P_0 = 90 *atm*) zostały zbadane bliżej. Przez dystylację próżniową z parą i rafinację H_2SO_4 otrzymano z nich dwie frakcje: *a* i *b*, o następujących cechach:

Frakcja	Wiskoza E_{50°	Wiskoza E_{100°	Zawartość parafiny
a	3,3⁰	—	3,0%
b	20,7⁰	3,4⁰	13,1%

Frakcja *a* ma cechy oleju maszynowego; *b* — oleju cylindrowego.

Skład chemiczny frakcyj „benzyny" i „nafty". Surowe frakcje poddano rafinacji: kwasem siarkowym stężonym, a następnie — kwasem o zawartości 3% SO_3, przemyciu wodą i $NaOH$ i dystylacji z parą wodną. Pozostałość, która winna była zawierać węglowodory parafinowe i naftenowe, wynosiła ok. 70 — 75%, tak iż zawartość węglowodorów nienasyconych (ewentualnie i aromatycznych) — stanowiła ok. 25 — 30%. Wyrafinowane ciecze poddawano dystylacji cząstkowej, zbierając liczne frakcje, dla których oznaczano: $d_{4^\circ}^{20^\circ}$, $n_D^{20^\circ}$ i skład elementarny. Podajemy w Tablicy II wyniki dla kilku frakcyj. Przy każdej frakcji przypisane są cechy wrzących w danych granicach węglowodorów indywidualnych, parafinowych i naftenowych.

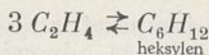
TABLICA II.

Cechy fizyczne i skład frakcyj benzyny i nafty.

Produkt	Granice wrzenia	d 20⁰/4⁰	$n_D^{20^\circ}$	% C	% H
Frakcja benzyny . .	**65—75⁰**	**0,668**	**1,3758**	**83,80**	**16,12**
n — heksan .	69,5⁰	0,660	1,3734	83,61	16,39
Frakcja benzyny . .	**81—95⁰**	**0,705**	**1,3795**	**83,81**	**16,15**
izo-heptany .	87—96⁰	0,689 - 0,711		83,90	16,10
n-heptan . .	98,4⁰	0,730	1,3867	83,90	16,10
cykloheksan .	80,9⁰	0,779	1,4320	85,62	14,38
metylocykloheksan . .	100,4⁰	0,770	1,4230	85,62	14,38
Frakcja benzyny . .	**95—105⁰**	**0,713**	**1,3864**	**83,86**	**16,08**
izo-oktany .	ok. 109⁰	0,699		84,11	15,89
Frakcja benzyny . .	**132—145⁰**	**0,7324**	**1,4116**	**84,48**	**15,50**
n-oktan . .	126⁰	0,702	1,3987	84,11	15,89
izo-nonany .	ok. 132⁰	0,712		84,27	15,73
odpowiednie nafteny .	125—150⁰	0,78—0,81		85,62	14,38
Frakcja nafty . . .	**194—202⁰**		**1,4272**	**84,67**	**15,24**
undekan . .	195⁰	0,7745		84,51	15,49
dodekan . .	214⁰			84,60	15,40
odpowiednie nafteny . .	194—207⁰			85,62	14,38

Wyniki analizy frakcyj: 65 — 75⁰, 81 — 95⁰, 95⁰ — 105⁰, 132 — 145⁰ i 194 — 202⁰ zgodnie świadczą o tem, że węglowodory, zawarte w benzynie i lekkiej nafcie, otrzymane przez polimeryzację etylenu w 400⁰ (bez katalizatora), po oczyszczeniu kwasem siarkowym, są węglowodorami alifatycznemi nasyconemi (parafinowemi), węglowodorów naftenowych zaś nie zawierają lub zawierają w zupełnie nieznacznej ilości.

Chemizm procesu polimeryzacji etylenu pod ciśnieniem, w 400⁰, możemy sobie przedstawić (w najprostszym przypadku) zasadniczo, jak następuje:



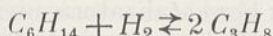
$$3\,C_2H_4 \rightleftarrows \underset{\text{heksylen}}{C_6H_{12}}$$



$$2\,C_6H_{12} \rightleftarrows \underset{\text{heksan}}{C_6H_{14}} + \underset{\text{heksadien}}{C_6H_{10}}$$

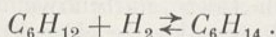
Obok węglowodorów parafinowych (np. heksanu) powstają węglowodory mocno nienasycone (np. heksadien). To ostatnie przypuszczenie potwierdza wykonane przez nas oznaczenie liczb bromowych poszczególnych frakcyj surowych; liczby te wypadają znacznie wyższe, aniżeli dla odpowiednich węglowodorów o jednem podwójnem wiązaniu.

Uwodornianie produktów polimeryzacji. W kilku doświadczeniach, po ukończeniu polimeryzacji ($P_0 = 50$ *atm*), ładowano do autoklawu wodór aż do ciśnienia (w 20° C) ok. 90 — 100 *atm*, poczem ogrzewano aż do 400° — 420°. To uwodornianie zmniejszyło znacznie wydajność produktów ciekłych, która spadła z 92 — 93% do 75 — 80% Otrzymane produkty ciekłe były bardziej lekkie, aniżeli otrzymane przez samą polimeryzację i zawierały mniej węglowodorów nienasyconych (usuwalnych H_2SO_4): 15 — 20% zamiast 25 — 30%[7]). Wszystko to dobrze zgadza się z teoretycznem założeniem, według którego H_2 działa rozszczepiająco na węglowodory o dłuższym łańcuchu, np.



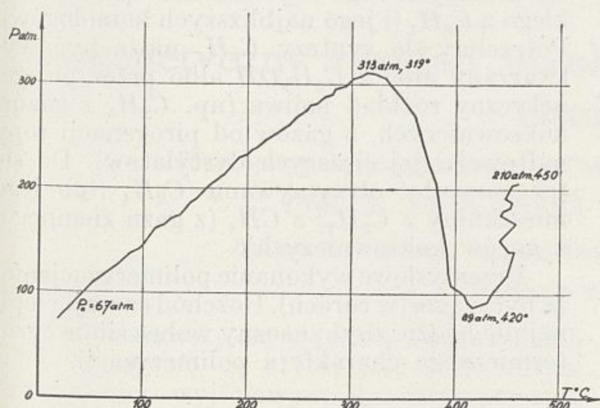
$$C_6H_{14} + H_2 \rightleftarrows 2\,C_3H_8$$

oraz uwodorniająco, np.



$$C_6H_{12} + H_2 \rightleftarrows C_6H_{14}\,.$$

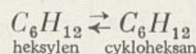
Polimeryzacja w wyższej temperaturze (końcowej), zbadana wspólnie z p. Dzięciołowskim, daje odmienne wyniki. W doświadczeniu L stosowano początkowe ciśnienie $P_0 = 67$ *atm*, końcową temperaturę—450°. Wykres na rycinie 3 (zależność ciśnienia od temperatury) wskazuje, że po osiągnięciu minimum ciśnienia (89 *atm* w 420°), odpowiadającego końcowi polimeryzacji, przy dalszem ogrzewaniu do 450° i utrzymywaniu tej temperatury w przeciągu 4 *godz*, ciśnienie stale wzrasta, dochodząc w końcu ogrzewania do 210 *atm* (w 450°); świadczy to o zachodzeniu powyżej 420° odwrotnego procesu depolimeryzacji. Bilans wydajności przedstawia się też odmiennie, aniżeli w 400° (tablica III, doświadczenie L): ilość produktów ciekłych wynosi ok. 60% (zamiast ok. 90%), ilość gazu wzrasta do 34%. Otrzymana ciecz surowa posiada znacznie wyższy $n_D^{20} = 1{,}4777$ i odmienny skład elementarny: $C = 89{,}01$, $H = 11{,}00$; $\frac{H}{C} = 1{,}49$, co już świadczy o zawartości większej ilości węglowodorów aromatycznych. Ciecz surowa daje głównie lżejsze frakcje: benzyny ok. 45%, nafty — ok. 36% (razem 81%). Szczegółowo zbadano frakcje: 67° — 150° i 150° — 200°. Z danych, przytoczonych w tablicy III widać, że frakcje te (szczególniej druga) zawierają znaczną ilość węglowodorów aromatycznych. Z produktów sulfonowania zregenerowano węglowodory przegrzaną parą wodną. Otrzymane węglowodory (tablica III) były czysto aromatyczne. Pozostałość po sulfonowaniu (tablica III), szczególniej frakcja wyżej wrząca, zawiera głównie węglowodory naftenowe obok parafinowych.



Rycina 3.
Zależność ciśnienia od temperatury. Temperatura końcowa: 450°.

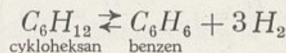
Z doświadczenia tego wynika że podwyższenie temperatury powyżej 420° powoduje depolimeryzację, w wyniku której otrzymuje się mniejszą wydajność ciekłych produktów; charakter chemiczny węglowodorów zmienia się wybitnie: otrzymuje się głównie węglowodory aromatyczne i naftenowe obok małej ilości parafinowych.

Należy przypuszczać, że w temperaturze ok. 450° zachodzi cyklizacja pierwotnie utworzonych węglowodorów olefinowych, z powstaniem naftenów, np.:



$$\underset{\text{heksylen}}{C_6H_{12}} \rightleftarrows \underset{\text{cykloheksan}}{C_6H_{12}}$$

a następnie odwodornienie naftenów i powstanie węglowodorów aromatycznych, np.:



$$\underset{\text{cykloheksan}}{C_6H_{12}} \rightleftarrows \underset{\text{benzen}}{C_6H_6} + 3\,H_2$$

Jednocześnie, pod wpływem wyższej temperatury, spotęgowanym przez oddziaływanie wodoru, zachodzi rozkład węglowodorów o dłuższym łańcuchu na prostsze.

Katalityczny wpływ $Al(OH)_3$. W związku z badaniami naszemi nad pirogenetycznym rozkładem $C_2H_5(OH)$ pod wysokiem ciśnieniem, wykonaliśmy kilka doświadczeń nad katalitycznym wpływem $Al(OH)_3$ na proces polimeryzacji etylenu. Jako katalizator stosowaliśmy strącony wodorotlenek glinowy,

---

[7]) Podobne wyniki znalazł p. Dubois (w cytowanej rozprawie doktorskiej) przy termicznym rozkładzie etylenu i jego mieszanin z wodorem, pod zwykłem ciśnieniem w 700°.

TABLICA III.
Główne wyniki doświadczeń *L M* i *N*.

Rodzaj doświadcz.	Doświadcz. L Polimeryzacja w 450° bez katalizat.	Doświadcz. M Polimeryzacja w 450° wobec $Al(OH)_3$	Doświadcz. N Polimeryzacja w 400° wobec $Al(OH)_3$
Ciśnienie początkowe P_0 w 20°	67 *atm*	64 *atm*	58 *atm*
Ciśnienie maksym.	313 *atm* (w 320°)	300 *atm* (w 330°)	287 *atm* (w 335°)
Ciśnienie minimaln.	89 *atm* (w 420°)	146 *atm* (w 425°)	117 *atm* (w 400°)
Ciśnienie końcowe	207 *atm* (w 450°)	227 *atm* (w 450°)	117 *atm* (w 400°)
Wydajność produktów ciekłych, %	ok. 60%	ok. 46%	ok. 72%
Wydajność produktów gazowych %	ok. 34%	ok. 45%	ok. 18%
Ciecz surowa:	$n_D^{20} = 1,4777$ $C = 89,02$; $H = 11,0$ $\frac{H}{C} = 1,49$	$n_D^{20} = 1,4725$ $C = 88,81$; $H = 11,20$ $\frac{H}{C} = 1,50$	$n_D^{20} = 1,4297$
benzyny nafty	45,6% 35,6% } 81,2%	48,5% 47,4% } 95,9%	43,0% 53,2% } 96,2%
Frakcja 67—150° surowa:	$C = 86,44$; $H = 13,17$ $\frac{H}{C} = 1,81$	$C = 86,69$; $H = 13,17$ $\frac{H}{C} = 1,84$	$\frac{H}{C} = 1,88$
nienasyc. aromat. pozostał.	12% 28% 60%	20% 25% 65%	20% 10% 70%
Węglowodory pozost. po sulfonowaniu	$n_D = 1,4060$ $C = 84,8$; $H = 14,9$ $\frac{H}{C} = 2,09$	$n_D = 1,4080$ $C = 85,00$; $H = 14,96$; $\frac{H}{C} = 2,09$	$n_D = 1,4016$ $C = 85,20$; $H = 14,76$ $\frac{H}{C} = 2,1$
Zregenerow. węglowodory aromatyczne	$n_D = 1,5011$ $C = 89,97$; $H = 9,95$ $\frac{H}{C} = 1,32$	$n_D = 1,4995$	$n_D = 1,4944$
Frakcja 150—200° surowa:	$C = 88,80$; $H = 11,20$ $\frac{H}{C} = 1,51$	$C = 88,68$; $H = 11,15$ $\frac{H}{C} = 1,49$	$\frac{H}{C} = 1,84$
nienasyc. aromat. pozostał.	14% 60% 26%	14% 65% 21%	21% 10% 69%
Węglowodory pozostałe po sulfonow.	$n_D = 1,4449$ $C = 86,19$; $H = 13,57$ $\frac{H}{C} = 1,86$	$n_D = 1,4441$ $C = 86,02$; $H = 14,06$ $\frac{H}{C} = 1,94$	$n_D = 1,4280$ $C = 85,15$; $H = 14,70$ $\frac{H}{C} = 2,09$
Zregenerowane węglowod. aromat.	$n_D = 1,5020$ $C = 89,72$; $H = 10,21$ $\frac{H}{C} = 1,36$	$n_D = 1,5026$ $C = 89,82$; $H = 10,13$ $\frac{H}{C} = 1,34$	

wysuszony w temperaturze 300° — 350°; z analizy wynikło, że odpowiada on mniej więcej wzorowi $Al_2O_3 . H_2O$. Doświadczenia wykonano w temperaturze 400° (N) i 450° (M) (4-godzinne wytrzymanie tej temperatury). Z wykresów, ilustrujących przebieg polimeryzacji wynika, że obecność $Al(OH)_3$ w nieznacznym tylko stopniu zmienia ogólny bieg procesu; krzywa zależności ciśnień od temperatury w 400° ma podobny bieg, jak krzywa dla procesu bez katalizatora (porównaj rycinę 2); w 450° mamy, podobnie, jak w doświadczeniach bez katalizatora, powyżej 420° wzrost ciśnienia, świadczący o zachodzeniu procesu depolimeryzacji. Pod innemi względami wyniki doświadczeń z katalizatorem są również naogół zbliżone do odpowiednich danych doświadczeń bez katalizatora, wykonanych w tej samej temperaturze (patrz dane tablicy III). Jednakże w doświadczeniach z katalizatorem wydajność produktów ciekłych jest mniejsza, a gazowych — większa, co świadczy o rozszczepiającem działaniu Al_2O_3. Z danych, przytoczonych w tablicy, wynika, że charakter chemiczny produktów ciekłych, otrzymanych wobec Al_2O_3 w 450°, jest taki sam, jak bez katalizatora, t. j. że powstają głównie węglowodory aromatyczne i naftenowe. W 400° wobec Al_2O_3 tworzy się, podobnie jak bez katalizatora, nieznaczna tylko ilość węglowodorów aromatycznych; wśród węglowodorów nasyconych występują obok parafinowych także naftenowe. Z doświadczeń naszych wynika, że charakter chemiczny węglowodorów, otrzymywanych przez polimeryzację C_2H_4 pod ciśnieniem, uwarunkowany jest w głównej mierze temperaturą, a w mniejszym stopniu zależy od obecności katalizatora (Al_2O_3).

Doświadczenia nasze mogą być podstawą do przemysłowego wytwarzania paliwa ciekłego z C_2H_4 (i jego najbliższych homologów). Potrzebny do syntezy C_2H_4 może być wytwarzany albo z C_2H_5OH albo przez pirogenetyczny rozkład paliwa (np. C_2H_4 z gazów koksowniczych, z gazów od pirogenacji ropy naftowej i jej cięższych dystylatów). Da się też pomyśleć otrzymywanie C_2H_4 (lub jego mieszaniny z C_2H_2) z CH_4 (z gazu ziemnego, z gazów koksowniczych).

Przemysłowe wykonanie polimeryzacji może być ciągłe (w rurach). Rozchód energji cieplnej nie będzie zbyt znaczny wobec silnie egzotermicznego charakteru polimeryzacji.

Streszczenie.

Doświadczenia nad termicznym rozkładem etylenu pod zwykłem ciśnieniem, wykonane dawniej wspólnie z p. J. Dubois, wskazały, że znaczną część produktów reakcji (ok. 40—45% w 750°) stanowią węglowodory ciekłe. Rozważania teoretyczne prowadziły do wnio-

sku, że ilość produktów ciekłych winna wzrastać ze wzrostem ciśnienia i z obniżeniem temperatury reakcji. Rozważania takie znajdują poparcie w wynikach doświadczeń, wykonanych dawniej (1906 r.) przez W. Ipatjewa.

Systematyczne doświadczenia, wykonane wspólnie z pp. Cybulskim, Śliwonikiem i Dzięciołowskim, prowadzą do przekonania, że polimeryzacja etylenu przez ogrzewanie pod wysokiem ciśnieniem może być jedną z przemysłowych metod wytwarzania sztucznego paliwa ciekłego. Wydajność produktów ciekłych może dochodzić prawie do 100% licząc na użyty etylen. Jeżeli ciśnienie początkowe (w pokojowej temperaturze) wynosi 34 — 90 *atm*, to polimeryzacja rozpoczyna się w temperaturze 300 — 340°; przy dalszem ogrzewaniu do 400° polimeryzacja szybko dobiega do końca. Stosunkowe ilości różnych frakcyj, zawartych w cieczy surowej, otrzymanej przez polimeryzację, zależą w wysokim stopniu od początkowego ciśnienia etylenu: niższe ciśnienia dają wysoką wydajność frakcyj niżej wrzących — i odwrotnie. Otrzymano i zbadano frakcje, odpowiadające: benzynie, nafcie, olejowi gazowemu i olejom smarnym. Badanie natury chemicznej benzyny i nafty, otrzymanych w 400°, prowadzi do przekonania, że ciecze surowe zawierają ok. 25 — 30% węglowodorów nienasyconych, resztę zaś stanowią węglowodory nasycone (parafinowe). Jeżeli natomiast proces polimeryzacji prowadzony jest w 450°, to powstają w znacznej ilości węglowodory aromatyczne, a obok nich naftenowe i inne. Obecność Al_2O_3, jako katalizatora, wpływa w słabym stopniu na bieg reakcji.

Przy zbyt szybkiem prowadzeniu ogrzewania może zajść „wybuch" (gwałtowny bieg reakcji), połączony z rozkładem etylenu na metan i węgiel (sadzę): $C_2H_4 = C + CH_4$.

RÉSUMÉ.

Les études de la pyrogénèse à partir de l'éthylène à la pression normale effectuées antérieurement par M. Smoleński en collaboration avec M. J. Dubois ont montré que les produits de cette réaction consistent en majeure partie en hydrocarbures liquides (40 à 45% à 750°). Des considérations théoriques conduisaient à la conclusion que la quantité des produits liquides augmente avec l'élévation de la pression et l'abaissement de la température de la réaction. Ces considérations sont confirmées par les expériences antérieures de M. Ipatieff (1906).

Les études systématiques effectuées par les auteurs en collaboration avec M. M. Cybulski, Śliwonik et Dzięciołowski ont prouvé que la polymérisation de l'éthylène par un chauffage à haute pression peut servir comme méthode industrielle de la fabrication d'un combustible liquide. Le rendement des produits liquides peut atteindre presque les 100% de l'éthylène employé. A la pression initiale de 34 à 90 atmosphères le commencement de la polymérisation a lieu à la température de 300° à 350°. La réaction est complète à 400°. Les quantités relatives des différentes fractions contenues dans le liquide brut du produit de la polymérisation dépendent à un haut degré de la pression initiale de l'éthylène: les pressions inférieures donnent un grand rendement en fractions plus volatiles et inversement. La distillation du produit donne des fractions qui correspondent à l'essence, au pétrole, à l'huile de gaz et aux huiles de graissage. L'étude de la nature chimique de l'essence et du pétrole obtenus de l'éthylène à 400° prouve que les produits bruts contiennent de 25 à 30% d'hydrocarbures non saturés; le reste consiste en hydrocarbures aliphatiques saturés. En travaillant à 450° on obtient surtout des hydrocarbures aromatiques, de la série naphténique et d'autres. Le rôle catalytique de Al_2O_3 sur la réaction n'est pas grand. L'accroissement rapide de la vitesse de la réaction peut provoquer une explosion avec décomposition de l'éthylène en méthane et en carbone: probablement la réaction est: $C_2H_4 = C + CH_4$.

Pirogenetyczny rozkład alkoholu etylowego pod wysokiem ciśnieniem

Décomposition pyrogénétique de l'alcool éthylique sous une haute pression

Prof. K. SMOLEŃSKI i inż. St. KOWALEWSKI

Zakład Technologji Ogólnej Organicznej Politechniki Warszawskiej

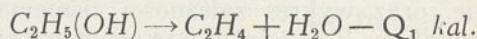
Nadeszło 27 lutego 1934

Przekonawszy się w jednej z poprzednich prac naszych[1]), że etylen jest znakomitym materjałem wyjściowym do otrzymywania „paliwa ciekłego" na drodze polimeryzacji pod wysokiem ciśnieniem, zdecydowaliśmy się spróbować, czy nie uda się otrzymać wartościowego paliwa ciekłego bezpośrednio z $C_2H_5(OH)$, poddając go rozkładowi pod wysokiem ciśnieniem.

[1]) Przemysł Chem., **18.** 546 (1934).

Jak wiadomo z dawnych prac Sabattiera, Ipatjewa i innych[2]), C_2H_5OH ogrzewany pod zwykłem ciśnieniem, ulega następującym rozkładom:

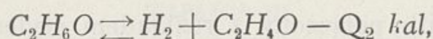
a) odwodnieniu:



$$C_2H_5(OH) \rightarrow C_2H_4 + H_2O - Q_1 \ kal.$$

b) odwodornieniu:

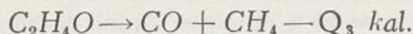
[2]) Sabatier, La catalyse en chimie organique, str. 249 i następne.



$$C_2H_6O \rightleftarrows H_2 + C_2H_4O - Q_2\ kal,$$

z utworzeniem aldehydu octowego,

c) który ulega dalszemu rozkładowi:

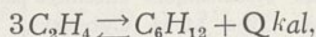


$$C_2H_4O \longrightarrow CO + CH_4 - Q_3\ kal.$$

Reakcji odwodnienia alkoholu sprzyja obecność np. $Al(OH)_3$; reakcji odwodornienia obecność np. miedzi.

Wszystkim trzem reakcjom towarzyszy zwiększenie objętości; zwiększone ciśnienie będzie je hamowało.

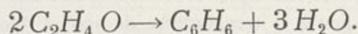
C_2H_4, powstający z $C_2H_5(OH)$, pod wpływem ogrzewania ulega polimeryzacji, np. według wzoru:



$$3\,C_2H_4 \rightleftarrows C_6H_{12} + Q\,kal,$$

przyczem wydajność tej reakcji zwiększa się ze wzrostem ciśnienia.

Aldehyd octowy, C_2H_4O, pod wpływem ogrzewania może ulegać odwodnieniu i polimeryzacji, np. według wzoru:



$$2\,C_2H_4O \longrightarrow C_6H_6 + 3\,H_2O.$$

Wydało nam się rzeczą możliwą otrzymanie węglowodorów ciekłych z $C_2H_5(OH)$, przez ogrzewanie pod ciśnieniem, na drodze polimeryzacji C_2H_4, powstającego z $C_2H_5(OH)$. Pomimo zahamowania reakcji odwodnienia alkoholu przez wysokie ciśnienie, można było liczyć na przesunięcie się reakcji w stronę powstawania C_2H_4 w miarę jego polimeryzacji.

Reakcję rozkładu C_2H_5OH pod ciśnieniem badał W. Ipatjew[3]), nie dochodząc jednak do jasno sformułowanych wniosków.

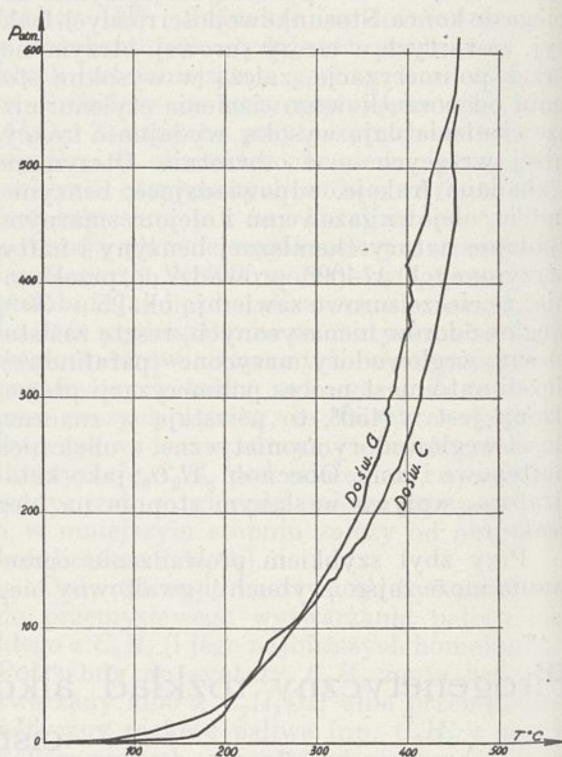
Rozkład $C_2H_5(OH)$ bez katalizatorów.

W badaniach naszych zajęliśmy się, przedewszystkiem, rozkładem $C_2H_5(OH)$ bez udziału katalizatorów. Doświadczenia dotyczyły wpływu temperatury i stężenia alkoholu, wyrażonego w molach na litr (*mol/l*) pojemności autoklawu. Sposób wykonania doświadczeń i metoda badania były naogół takie same, jak w badaniach naszych nad polimeryzacją etylenu pod ciśnieniem. Stosowaliśmy absolutny techniczny alkohol etylowy o 99,5% $C_2H_5(OH)$; proces ogrzewania wykonywaliśmy w autoklawie stalowym firmy A. Hofer. Zbadaliśmy działanie temperatur: 400⁰, 450⁰ i 550⁰; stosowaliśmy stężenia alkoholu: $c = 1{,}1$ *mol/l*, 3,5 *mol/l* i 5,6 *mol/l*. Ponieważ pracowaliśmy w temperaturach powyżej 300⁰, a temperatura krytyczna C_2H_6O wynosi 243⁰ (odpowiada 63 *atm* ciśnienia), mieliśmy więc do czynienia z alkoholem wyłącznie w fazie gazowej. Z każdego doświadczenia sporządzaliśmy wykres, ilustrujący zmianę ciśnienia i temperatury w czasie, oraz wykres zależności ciśnienia od temperatury. Ten ostatni wykres dawał cenne wskazówki co do przebiegu procesu.

[3]) Żurn. Rusk. Fiz. Chim. Obszcz. **36**, 813 (1904); Ber. **37**, 2964, 2967, (1904).

Poniżej zgrupowane są główne wyniki kilku z wykonanych doświadczeń: A — $c =$ ok. 3,5 *mol/l* (ok. 300 *g* C_2H_5OH w autoklawie V = 1,9 *l*), temperatura była stopniowo doprowadzona do 400⁰ i utrzymana na tym poziomie w przeciągu 1 *godz;* B — $c = 3{,}5$ *mol/l*, T = 450⁰ (wytrzymane przez 1 *godz*); C — $c =$ ok. 5,6 *mol/l*, T = 450⁰ (wytrzymana przez 4 *godz*); D — $c =$ ok. 1,1 *mol/l*, temperatura stopniowo doprowadzona do 550⁰ (czas ogrzewania od 400⁰ do 550⁰ — 4 *godz*); E — $c =$ ok. 3,5 *mol/l*, temperatura doprowadzona do 550⁰.

Nie mogąc, dla oszczędności miejsca, przytaczać wykresów zmiany ciśnień i temperatury dla wszystkich doświadczeń, podajemy na rycinie 1 wykres dla doświadczenia C i G (o którem będzie mowa dalej).



Rycina 1.

1) Doświadczenie A: $c = 3{,}5$ *mol/l*; T do 400⁰. Krzywa ciśnień, ze wzrostem temperatury, wciąż idzie w górę, początkowo do ok. 200⁰ — łagodniej, potem do 250⁰ — nieco ostrzej, zgodnie z krzywą prężności $C_2H_5(OH)$ aż do punktu krytycznego; poczem od T = = 250⁰ aż do 400⁰ — znów łagodniej i równomierniej, prawie po linji prostej (od P = = 65 *atm* do 160 *atm*); przy dalszem ogrzewaniu w 400⁰ (ok. 1 *godz*) ciśnienie stopniowo wzrasta do 210 *atm*. Taki bieg krzywej świadczy o słabym stopniu rozkładu C_2H_5OH, o wytworzeniu małej ilości gazowych produktów. Rzeczywiście w doświadczeniu tem otrzy-

mano zaledwie 18% produktów gazowych wobec 82% ciekłych.

W składzie gazów mamy głównie wodór (36%) i CH_4 (31%); pewną zawartość C_2H_4 (8,5%), CO i CO_2. Produkty ciekłe były starannie rozrektyfikowane, przyczem okazało się, że lwią ich część stanowi nierozłożony C_2H_5OH, obok niego we frakcjach nisko wrzących wykryto C_2H_4O — aldehyd octowy. Frakcje wrzące powyżej 80° aż do 200° zawierają obok wody coraz więcej substancji oleistej, nierozpuszczalnej w wodzie, o wysokiem $n_D = 1{,}39 - 1{,}44$. Frakcję 130° — 160° poddano energicznemu przemywaniu wodą i roztworem sody; otrzymana ciecz oleista posiadała: $C = 67{,}04$; $H = 12{,}96$; $O = 20{,}0\%$.

2) Doświadczenie B: $c = 3{,}5$ *mol/l*; T do 450°. Krzywa ciśnień ma aż do T = 400° bieg taki sam, jak w poprzedniem doświadczeniu, poczem od T = 400° do 450° staje się bardziej stromą (P od 160° do 250°) i przy ogrzewaniu w 450° (przez 1 *godz*) dochodzi do 355 *atm* (80 *atm* w 20°). Świadczy to o znacznym rozkładzie C_2H_5OH powyżej 400° do 450° i w tej ostatniej temperaturze. Wydajność gazowych produktów (54%) znacznie wzrosła w porównaniu z poprzedniem doświadczeniem, a ciekłych spadła (45%), przyczem otrzymuje się dwie warstwy: dolną — wodną (ok. 27%) i górną — oleistą (ok. 18%). W gazie zwiększa się zawartość węglowodorów nasyconych (CH_4 i C_2H_6), spada prawie do zera — C_2H_4; wzrasta — CO_2.

Oleiste produkty ciekłe. Ciecz surowa zawierała: $C = 67{,}9$; $H = 13{,}2$; $O = 18{,}8$, a więc posiadała taki sam skład, jak frakcja 130° — 160° w poprzedniem doświadczeniu; $n_D = 1{,}391$. Ciecz tę, po przemyciu wodą i Na_2CO_3, poddano rozdystylowaniu na frakcje, przyczem prawie cała ciecz przeszła do 150°, głównie w 80 — 130°. Skład tych frakcyj był następujący:

Frakcja	n_D	C	H	O
40 — 65°	1,386	76,2	15,0	8,8
65 — 83°	1,390	77,6	14,4	8,0
83 — 115°	1,404	76,3	13,6	10,1
115 — 145°	1,418	80,0	13,4	6,6

Ciecze te były zapewne mieszaniną węglowodorów ze związkami tlenowemi. Ciecze te poddano energicznemu działaniu sodu metalicznego.

Uzyskano frakcje o następującym składzie:

Frakcja	n_D	C	H	O
55 — 85°	—	84,7	15,2	—
85 — 115°	1,418	84,5	14,3	1,5

Ciecze te były więc prawie czystemi węglowodorami o charakterze prawdopodobnie parafinowym (lub naftenowym).

Z gazów, wypuszczonych z autoklawu, udało się skroplić w naczyniu Dewar'a, w temperaturze ok. — 75° (stały CO_2 + alkohol i eter), 15 *g* cieczy, z której przez frakcjonowanie otrzymano ok. 6 *g*, wrzących w granicach: — 40° do 0°. Analiza tej frakcji (gęstość, skład elementarny, ciepło spalania) wykazała, że jest to mieszanina: propanu (ok. 60%) i butanu (ok. 40%).

Zestawiając dane doświadczenia A i B, widzimy, że podwyższenie temperatury od 400° do 450° okazało znaczny wpływ na bieg reakcyj, zwiększając wogóle rozkład C_2H_5OH (co uwydatniło się w znacznem zwiększeniu się ilości produktów gazowych), z drugiej zaś strony powodując odwodnienie C_2H_5OH czy C_2H_4O i powstawanie węglowodorów, głównie parafinowych.

3) Doświadczenie C wykonane było przy większem stężeniu alkoholu: $c = 5{,}6$ *mol/l;* temperatura doprowadzona była do 450° i wytrzymana przez 4 *godz.* Wykres na rycinie 1 daje zależność ciśnienia od temperatury; charakter krzywej jest podobny jak w poprzedniem doświadczeniu, lecz zgodnie z większem stężeniem alkoholu absolutna wielkość ciśnienia powyżej 300° jest większa i dochodzi w końcu do 555 *atm.* Wydajność gazowych i ciekłych produktów jest zbliżona do wydajności w doświadczeniu B. Ciekłe produkty dzielą się znów na warstwę oleistą (16%) i wodną (24%). Spółczynnik n_D^{20} warstwy oleistej wyniósł 1,3969. Ciecz tę rozdystylowano na frakcje; główna część przeszła od 24° do 67° (37%) i od 84 — 150° (27%); powyżej 200° pozostało zaledwie 6%. Analiza elementarna frakcyj dała: fr. 84 — 150°: $C = 83{,}5$, $H = 11{,}6$, $O = 4{,}9\%$; fr. 150° — 200°: $C = 85{,}0$, $H = 11{,}8$, $O = 3{,}2\%$. Po energicznem oczyszczeniu sodem metalicznym frakcje te wykazały następujące cechy:

Frakcja 84° — 150°: $n_D^{20} = 1{,}418$; $C = 86{,}7$; $H = 13{,}3$; $\frac{H}{C} = 1{,}83$,

Frakcja 150° — 200°: $n_D = 1{,}462$; $C = 87{,}0$; $H = 12{,}8$; $\frac{H}{C} = 1{,}76$.

Działanie H_2SO_4 stężonym, a następnie o 3% SO_3 wykazało:

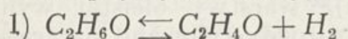
	we frakcji 84° — 150°	we frakcji 150° — 200°
węglowod. nienasyc.	14%	36%
,, aromat.	11%	13%
,, pozostał.	75%	51%

„Pozostałe" (po sulfonowaniu) węglowodory posiadały n_D:

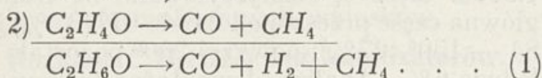
Frakcja 84° — 150° — 1,4091,
frakcja 150° — 200° — 1,4337.

W świetle tych oznaczeń węglowodory, otrzymane w tem doświadczeniu, miały głównie charakter nasycony i przedstawiały zapewne mieszaninę węglowodorów parafinowych i naftenowych, zawartość węglowodorów aromatycznych była nieznaczna.

4 i 5) W doświadczeniach D i E temperaturę stopniowo podwyższano aż do 550°; czas ogrzewania od 400 do 550° wynosił ok. 4 *godz.* Stężenie C_2H_5OH w doświadczeniu D było znacznie niższe, niż we wszystkich pozostałych: $c = 1{,}15$ *mol/l;* w dośw. E — $c =$ ok. 3,5 *mol/l*, jak w A i B. Ciśnienie końcowe wzrosło do 150 *atm* (D) i do 450 *atm* (E). Na krzywej zależności ciśnień od temperatury mamy dwa punkty ostrego załamania się w stronę zwiększenia stromości: ok. 420° i ok. 500°. W tych temperaturach następuje znaczne spotęgowanie się reakcyj rozkładowych. W obydwóch doświadczeniach otrzymano prawie wyłącznie (86 — 87%) produkty gazowe; produktów ciekłych zaledwie 12 — 13%. W składzie gazu pierwsze miejsce (ok. 75%) zajmują proste węglowodory: CH_4 i C_2H_6; następnie CO_2 — ok. 16 — 22%. Taki skład produktów gazowych przyjmujemy, jako wynik następujących reakcyj:

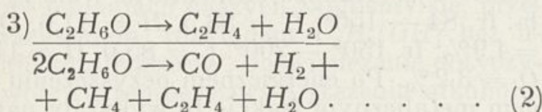


1) $C_2H_6O \rightleftarrows C_2H_4O + H_2$



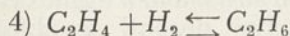
2) $C_2H_4O \rightarrow CO + CH_4$

$$C_2H_6O \rightarrow CO + H_2 + CH_4 \quad . \; . \; . \quad (1)$$

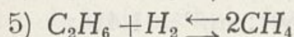


3) $C_2H_6O \rightarrow C_2H_4 + H_2O$

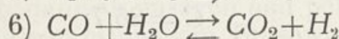
$$2C_2H_6O \rightarrow CO + H_2 + CH_4 + C_2H_4 + H_2O \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$



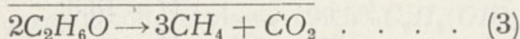
4) $C_2H_4 + H_2 \rightleftarrows C_2H_6$



5) $C_2H_6 + H_2 \rightleftarrows 2CH_4$



6) $CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$



$$2C_2H_6O \rightarrow 3CH_4 + CO_2 \quad . \; . \; . \; . \quad (3)$$

Taki byłby skład gazu, gdyby wszystkie wskazane reakcje dobiegły do końca. Skład gazu z doświadczenia D jest bardzo zbliżony do wyprowadzonego wzoru. Faktycznie pewne reakcje mogą nie dobiegać do końca, np. reakcja (5) i (6) i gaz obok CH_4 i CO_2 zawiera C_2H_6 i CO. Otrzymany gaz, po usunięciu CO_2, posiadałby wysoką wartość opałową ok. 9000 Kal/m^3. Otrzymane w niewielkiej ilości produkty ciekłe składały się głównie z wody obok niewielkiej ilości związków organicznych.

Rozkład $C_2H_5(OH)$ wobec katalizatorów.

Druga serja wykonanych doświadczeń dotyczyła rozkładu $C_2H_5(OH)$ wobec katalizatorów. Jako katalizator wybraliśmy $Al(OH)_3$ ze względu na jego energiczne działanie, jako środka odwodniającego alkohol z utworzeniem C_2H_4.

Wykonano dwa doświadczenia, F i G, różniące się stężeniem par C_2H_5OH, które w doświadczeniu F wynosiło 3,5 *mol/l* a w G — 5,6 *mol/l*. Ogrzewano stopniowo do 450° i utrzymywano tę temperaturę przez 4 *godz.* Wobec perjodycznego wykonania procesu użyto dość znaczną ilość $Al(OH)_3$, bo ok. 150 *g* na 300 *g* C_2H_5OH; załadowany katalizator suszono w autoklawie, z przepływem powietrza w 350°. Końcowe ciśnienie w autoklawie wyniosło w 450° — 308 *atm* w dośw. F i 605 *atm* w dośw. G Produktów gazowych otrzymano: 60% (F) i 50% (G). Gazy z doświadczenia F zawierały, obok 50% CH_4, ok. 22% C_2H_4. Ciecz w dośw. F otrzymana w ilości 40% rozdzieliła się (podobnie jak w dośw. B i C) na dwie warstwy: oleistę i wodną, w ilości po 20% każdej. W doświadczeniu G otrzymano 25% oleistej cieczy.

6) Doświadczenie F. Oleista ciecz posiadała $n_D^{20} = 1{,}4611$. Po rozdystylowaniu otrzymano głównie frakcje 67 — 150° i 150° — 200° o następujących cechach:

Frakcja	n_D^{20}	C	H	$\frac{H}{C}$
67° — 150°	1,439	88,1	12,1	1,64
150° — 200°	1,491	89,3	10,8	1,44

Wysoki spółczynnik refrakcji oraz niski stosunek $\frac{H}{C}$ świadczą o obecności znacznej ilości węglowodorów aromatycznych.

Ilość węglowodorów, pochłoniętych H_2SO_4 (o 3% SO_3) wyniosła:

dla fr. 67° — 150° — 50% (węglowodor. nienasycon. i aromat.),
dla fr. 150° — 200° — 80%.

Węglowodory, pozostające po sulfonowaniu, miały następujące cechy:

Frakcja	n_D	C	H	$\frac{H}{C}$
67° — 150°	1,410	86,1	14,0	1,9
150° — 200°	1,445	85,8	14,1	—

Były to więc, zapewne, *węglowodory naftenowe.*

Z produktów sulfonowania zregenerowano węglowodory, które wykazały następujące cechy:

Frakcja	n_D	C	H	$\frac{H}{C}$
67° — 150°	1,499	89,2	10,6	1,42
150° — 200°	1,499	89,0	11,0	1,47

Były to więc prawie czyste *węglowodory aromatyczne.*

7) Doświadczenie G. Oleista ciecz posiadała $n_D = 1,455$. Otrzymano frakcje:

	n_D	C	H	$\frac{H}{C}$	Uległo sulfonowaniu
67°—150°:	1,445	87,5	12,4	1,7	45%
150°—200°:	1,491	88,9	11,2	1,5	82%

Pozostałość po sulfonowaniu:

z fr. 67°—150°:	1,409	—84,7	—15,1	—2,1
150°—200°:	1,448	—84,9	—15,0	—2,1

Zregenerowane węglowodory aromatyczne:

z fr. 67°—150°:	1,499	90,0	10,0	1,32
150°—200°:	1,500	—	—	—

Wyniki doświadczeń F i G w porównaniu z wynikami doświadczeń B i C (bez katalizatora), wykonanych w tej samej temperaturze 450°, świadczą, że obecność katalizatora $[Al(OH)_3]$ sprzyjała wytworzeniu węglowodorów, zwiększając ich wydajność i zmieniając ich charakter: bez katalizatora węglowodory miały głównie charakter węglowodorów parafinowych i naftenowych, obok mniejszej zawartości nienasyconych i aromatycznych; z katalizatorem — otrzymano głównie węglowodory aromatyczne (obok nienasyconych), w mniejszej ilości — naftenowe i parafinowe.

Wydajność węglowodorów w doświadczeniu G wynosi ok. 50% wydajności toeretycznej.

Wykonane doświadczenia mogą być podstawą dootrzymywania bezpośrednio z C_2H_5OH węglowodorów lub ich mieszaniny ze związkami tlenowemi, o małej zawartości tlenu i wysokiem cieple spalania. Mieszaniny takie mogłyby zastąpić mieszanki spirytusowo-benzynowe do silników spalinowych.

Sumując wyniki cyklu prac, wykonanych przez nas w ostatnich latach, dochodzimy do przekonania, że spirytus etylowy może być surowcem podstawowym do otrzymywania następujących produktów, (oprócz innych bardziej znanych): a) do otrzymywania glikolu etylenowego[4]) i jego pochodnych, b) do otrzymywania paliwa ciekłego[5]), zastępującego benzynę i naftę, na drodze polimeryzacji C_2H_4 pod wysokim ciśnieniem; c) do otrzymania węglowodorów aromatycznych (obok wysokokalorycznego gazu) na drodze pirogenacji C_2H_4 w 700° pod zwykłem (lub nieco zwiększonem) ciśnieniem; d) do otrzymywania węglowodorów lub ich mieszaniny ze związkami tlenowemi, zastępującej mieszanki spirytusowo-benzynowe, przez termiczny rozkład C_2H_5OH pod wysokiem ciśnieniem, e) do wytwarzania wysokokalorycznego gazu cieplnego ze spirytusu pod ciśnieniem (w *t* np. ok. 550°).

[4]) Przemysł Chem. **11**, 158, 173, (1927).
[5]) Przemysł Chem. **18**, 546 (1934).

W opracowaniu eksperymentalnej części niniejszej pracy przyjęli udział, w 1929—30 r., pp. inż. F. Ziółkowski i S. Dzięciołowski.

Streszczenie.

Przekonawszy się w dawniejszych naszych doświadczeniach, że etylen, ogrzewany pod wysokiem ciśnieniem w temperaturze ok. 400°, z łatwością ulega polimeryzacji dając węglowodory ciekłe, wykonaliśmy obecnie, wspólnie z pp. Ziółkowskim i Dzięciołowskim, próby otrzymania węglowodorowego paliwa ciekłego bezpośrednio z alkoholu etylowego. W tym celu poddawaliśmy alkohol etylowy ogrzewaniu w autoklawie w różnych temperaturach, zmieniając stężenie C_2H_5OH, wyrażone w molach na 1 *l* pojemności naczynia. W temperaturze 550° ($c = 1,1$ *mol/l* i 3,5 *mol/l*) otrzymuje się prawie wyłącznie produkty gazowe (CH_4, C_2H_6, CO_2). W temperaturze 400° ($c = 3,5$ *mol/l*) otrzymano głównie produkty ciekłe (82%), przeważnie niezmieniony alkohol, obok nieznacznej ilości węglowodorów. W temperaturze 450° przy $c = 3,5$ *mol/l* i $c = 5,6$ *mol/l* powstało ok. 20% cieczy oleistej, zawierającej, obok związków tlenowych, znaczną ilość węglowodorów głównie nasyconych (parafinowych, ewentualnie z domieszką naftenowych). W tej samej temperaturze 450° przy $c = 3,5$ *mol/l* i $c = 5,6$ *mol/l*, przy użyciu jako katalizatora $Al(OH)_3$ otrzymano 20 — 25% ciekłych węglowodorów, głównie aromatycznych i naftenowych.

RÉSUMÉ.

Dans des expériences antérieures les auteurs ont trouvé que l'éthylène chauffé sous une haute pression et à la température d'environ 400° subit facilement une polymérisation en donnant naissance à des hydrocarbures liquides. Ce fait amena les auteurs è reprendre les expériences en collaboration avec MM. Ziółkowski et Dzięciołowski ce qui permit de préparer un combustible liquide contenant des hydrocarbures en partant directement de l'alcool éthylique. On a chauffé de l'alcool à différentes températures dans un autoclave, en variant la concentration de l'alcool (*c* moléculesgrammes par litre du volume de l'autoclave). Un chauffage à la température de 550° ($c = 1,1$ *mol/l* et 3,5 *mol/l*) donne presque exclusivement des produits gazeux (CH_4, C_2H_6, CO_2). Les obtenu par le chauffage à la température de 400° ($c = 3,5$ *mol/l*) sont presque tous liquides (82%) et contiennent surtout de l'alcool non transformé et une quantité négligeable d'hydrocarbures. A la température de 450° ($c=3,5$ *mol/l* et 5,6 *mol/l*) on obtient environ 20% de liquide huileux qui contient des composés oxygénés et surtout des hydrocarbures aliphatiques quelquefois accompagnés d'hydrocarbures naphténiques. A la même température de 450° ($c=3,5$ *mol/l* et 5,6 *mol/l*),mais en utilisant $Al(OH)_3$ comme catalyseur, on obtient de 20 à 25% d'hydrocarbures liquides, surtout d'hydrocarbures aromatiques et naphténiques.

O własnościach chłonnych węgli kamiennych[1]

Pouvoir absorbant de la houille

H. STARCZEWSKA

Chemiczny Instytut Badawczy — Dział Węglowy

Komunikat 59

Nadeszło 5 lipca 1934

W Dziale Węglowym Chemicznego Instytutu Badawczego prowadzone są od kilku lat badania nad własnościami fizyko-chemicznemi węgli kamiennych i produktów ich dystylacji. Wśród tych własności na specjalną uwagę zasługuje zagadnienie absorbcji i adsobcji węgla i koksu. Badania lat ostatnich wykazały, że te własności węgla mogą się stać podstawą do wytłómaczenia szeregu nader ważnych dla przemysłu węglowego zagadnień, jak samozapalanie się węgla, starzenie się węgla, wyjaśnienia pewnych czynników procesu koksowania, aktywacja węgla i t. p.

Na zdolności chłonne węgli kamiennych zwróciło uwagę szereg autorów. W pracy niniejszej uwzględniono wyłącznie badania nad zdolnością chłonienia pewnych substancyj z roztworów, pomijając chwilowo badania nad chłonnością par i gazów.

G. Stadnikow i N. Proskurnina[2]) badali sorbcję soli żelazowych przez węgle kamienne i wielkość tej sorbcji przyjęli jako cechę, odróżniającą węgle kamienne od węgli brunatnych i torfów. Wyrażając zdolność chłonienia w $g\ Fe_2O_3$ pochłoniętych przez 1 *kg* węgla, autorzy otrzymali dla węgli kamiennych cyfry mniejsze od 4, dla węgli brunatnych od 10 — 15 i dla torfów powyżej 25.

B. Pentagow i R. Njankowskaja[3]) kontynuowali prace wspomnianych autorów, badając węgle kopalne i torfy z Zagłębia Wschodnio-Syberyjskiego. Węgle te i koksy tygielkowe z nich otrzymywane przesiewano przez sito 4900 oczek/cm^2 i oznaczano kolejno ilości *mg* $FeCl_3$, błękitu metylenowego i kwasu szczawiowego zaadsorbowanego przez 1 *g* węgla lub koksu. Oznaczając stosunek adsorbcji węgla do adsorbcji koksu zeń otrzymanego, przyjęli go za podstawę do charakterystyki odmian węgli kopalnianych i torfu. Dla węgla kamiennego i torfu stosunek ten, zdaniem autorów, jest mniejszy od jedności, dla antracytu prawie równy, dla węgli brunatnych większy od jedności.

Jak widzimy wspomniani autorzy, badając własności chłonne węgli kamiennych traktowali je jako cechę wyodrębniającą te węgle od węgli brunantych i torfów. Nasze badania poszły w innym kierunku: chodziło o scharakteryzowanie całej skali węgli kamiennych od antracytu do węgli gazowo-płomiennych na podstawie własności chłonnych poszczególnych węgli i ich odmian petrograficznych.

Do badań użyto roztworu błękitu metylenowego. Zastosowanie tego barwnika do badania rozwinięcia powierzchni węgla wydało się nam specjalnie dogodne, gdyż z jednej strony nie wchodzi on w reakcję chemiczną z badanemi węglami tak, jak to niewątpliwie ma miejsce w przypadku np. soli żelazowych z drugiej strony mechanizm adsorbcji błękitu metylenowego jest doskonale zbadany. Mamy tu do czynienia z adsorbcją selektywną. Adsorbowany jest barwny katjon, anjon zaś *Cl'* zostaje w roztworze. W czasie pracy zapoznaliśmy się z badaniami angielskiego autora M. Lea[4]), które wykazały, że zdolność adsorbcji w niewielkim tylko stopniu zależy od rodzaju barwnika, głównie zaś od rodzaju węgla. Według badań tego autora zarówno kwaśne jak zasadowe barwniki są chłonięte w takim samym stosunku przez węgle różnego pochodzenia.

Adsorbcja zależy od warunków, w jakich się odbywa doświadczenie, a więc od rozdrobnienia węgla, ilości i stężenia barwnika, czasu, temperatury i t. p. Dopiero po dokładnem ustaleniu tych warunków można przystąpić do porównania węgli badanych. W naszych badaniach ustaliliśmy następujący sposób postępowania:

a) Rozdrobnienie węgla. Jak wiadomo, rozdrobnienie węgla zwiększa jego powierzchnię i w ten sposób wpływa na adsorbcję. W naszych doświadczeniach węgle przesiewano przez sito mające 7000 oczek/cm^2. Wybór tak drobnego sita miał na celu uniknięcie samoczynnego rozdrobnienia się węgli kruchych i dawał większą gwarancję jednolitości ziarna materjału badanego. b) Suszenie węgla odbywało się w suszarce próżniowej w temperaturze 60^0 do stałej wagi. Suszenie w zwykłej suszarce w temperaturze 105^0 naogół zmniejszało zdolności chłonne węgla. c) Czas trwania adsorbcji. Badania wstępne wykazały, że w przypadku chłonienia barwników przez węgle kamienne mamy do czynienia w pierwszym rzędzie z adsorbcją. W ciągu kilku godzin proces zostaje ukończony.

---

[1]) Praca referowana na III Zjeździe Chemików Polskich we Lwowie w 1933 r.

[2]) Brennstoff-chem. **8**, 305, (1927).

[3]) Chem. Zentr. 2762, (1928). Mem. de l'Université d'Etat à l'Extrème Orient 7(6) 18 pp.

[4]) M. Lea. Fuel, **7**, 430, (1928).

Podobnie w swoich doświadczeniach M. Lea[5]) stwierdził, że 70% adsorbcji błękitu metylenowego przez węgiel odbywa się w ciągu 3 *godz.* To też w doświadczeniach naszych ustaliliśmy czas trwania procesu dłuższy, mianowicie 24 *godz.* d) Większość doświadczeń wykonano w temperaturze 20⁰. e) Do doświadczeń używano 0,15 % rotworu błękitu metylenowego (Methylenblau med. Mercka).

Metoda pomiaru. Wszystkie dotychczasowe badania nad pochłanianiem błękitu metylenowego przez węgle kamienne były oparte na metodzie kolorymetrycznej. Metoda ta, aczkolwiek prosta, nie daje wyników zbyt dokładnych tembardziej, że, jak wykazały badania szeregu autorów, intensywność zabarwienia roztworu błękitu metylenowego nie jest proporcjonalna do jego stężenia. M. Lea, chcąc uniknąć błędu stosował w swoich pomiarach roztwory wzorcowe barwnika, rozcieńczając je każdorazowo do otrzymania zabarwienia, odpowiadającego cieczy badanej.

W naszych badaniach zastosowaliśmy metodę oznaczania ilości błękitu metylenowego zapomocą miareczkowania przesączu trójchlorkiem tytanu.

Przebieg doświadczenia. Do suchej kolbki Erlenmayera wsypywano 1 *g* węgla odważonego na wadze analitycznej, uprzednio sproszkowanego, przesianego i wysuszonego (patrz wyżej). Następnie dodawano 50 cm^3 0,15% roztworu błękitu metylenowego i wytrząsano w ciągu 15 *min*, celem dokładnego wymieszania węgla z barwnikiem. Po 24 *godz* przesączano przez suchy sączek na lejku Büchnera do suchej kolby ssawkowej; 25 cm^3 przesączu wlewano do kolbki Erlenmayera, dodawano około 2 cm^3 HCl, ogrzewano prawie do wrzenia i miareczkowano roztworem trójchlorku tytanu aż do odbarwienia. Miareczkowanie odbywało się w atmosferze CO_2, gdyż zredukowany barwnik szybko utlenia się na powietrzu.

Roztwór chlorku tytanu przygotowano każdorazowo, rozcieńczając wodą dystylowaną handlowy roztwór $TiCl_3$ (titanicum trichloratum solut. aquos. 10—15% Merck).

Roztwór chlorku tytanu jest nietrwały, należało więc w każdej serji oznaczeń dodatkowo mianować go przez odbarwianie 10 cm^3 roztworu 0,15% błękitu metylenowego.

Miareczkowanie zapomocą $TiCl_3$ wymaga pewnej wprawy. Początkowo należy miareczkować szybko, końcowe stadjum odbarwienia następuje powoli, trzeba ostrożnie kroplami dodawać $TiCl_3$, dobrze mieszając zawartość kolbki. Najlepiej oznaczać po kilka równoległych prób, z tych pierwszą traktować jako orjentacyjną. Po odbarwieniu można dodać kroplę roztworu błękitu metylenowego, aby sprawdzić, czy nie dolano nadmiaru $TiCl_3$.

[5]) M. Lea. l. c.

Wiedząc, ile cm^3 chlorku tytanu należy użyć do odbarwienia 1 cm^3 roztworu zasadniczego błękitu metylenowego (0,15%) oraz 1 cm^3 przesączu, można z łatwością obliczyć ilość barwnika, pochłoniętego przez węgiel badany. Ilość *mg* barwnika pochłoniętego przez 1 *g* węgla badanego przyjęto jako miarę zdolności chłonnej węgla.

W tablicy I zestawiono wyniki otrzymane dla całej skali geologicznej węgli kamiennych od antracytu do węgli gazowo-płomiennych niespiekających.

Węgle podzielono na grupy według podziału, stosowanego w Dziale Węglowym Chemicznego Instytutu Badawczego, a mianowicie:

Grupa	Węgle	Zawartości lotnych części
I	antracytowe	6—11%
II	chude	12—18%
III	tłuste	19—27%
IV	gazowe	27—37%
V	gazowo-płomienne	<37%

TABLICA I.

Nr.	Nazwa zagłębia, z którego węgiel pochodzi	Typ węgla	Subst. lotne*)	Ilość *mg* błękitu metylen. pochłoniętego przez 1 g węgl.
1	Południowa Walja	antracyt	5,27	7,0
2	Cherleroi . . .	chudy	13,43	5,3
3	Ruhr	tłusty	26,97	5,0
4	Durham	,,	26,97	4,9
5	Pas de Calais . .	gazowy	35,66	5,2
6	Górny Śląsk . .	,,	35,48	5,4
7	Northumberland .	gaz. płom.	37,64	6,9
8	Ruhr	,,	39,23	7,1
9	Górny Śląsk . .	,,	—	11,7
10	Dąbrowskie (C) .	,,	40,2	17,5
11	Dąbrowskie (F) .	,,	46,98	20,9
12	Krakowskie (Z) .	,,	50,79	98,0

*) Oznaczane metodą amerykańską w tyglach platynowych; obliczane na substancję bezwodną i bezpopiołową.

Jak widać z powyższej tablicy węgle kamienne o wyższym stopniu zwęglenia adsorbują nieznaczne tylko ilości barwnika. Różnice między zdolnością chłonienia węgli chudych, koksowniczych, gazowych spiekających mieszczą się w granicach błędu doświadczenia stosowanej metody. Pewne ciekawe odchylenie dają antracyty. Wykazują one niewątpliwie bardziej rozwiniętą powierzchnię, niżby się należało spodziewać ze względu na stopień ich zwęglenia. Podobne wyniki dla antracytów otrzymali M. Chorąży[6])

[6]) M. Chorąży. Charakterystyka fizyko-chemiczna węgli kamiennych na podstawie zdolności chłonienia par pirydyny. Przemysł Chem. **15**, 233, 257, (1931).

w swoich badaniach nad zdolnością pochłaniania par pirydyny przez węgle oraz Sinkinson i Turner[7]) w doświadczeniach nad adsorbcją CO_2 przez węgle antracytowe.

Zupełnie odmiennie zachowują się węgle o większej zawartości części lotnych: węgle gazowe niespiekające oraz gazowo-płomienne. Wykazują one wybitne zdolności chłonne. Rozpiętości między poszczególnemi węglami są tu znaczne, jeżeli uwzględnić, że zdolności chłonienia u węgli tej kategorji wynoszą w danych warunkach doświadczenia, od 7 do 98 *mg* barwnika, licząc na 1 *g* węgla.

Jest rzeczą nader charakterystyczną, że w podobny sposób zachowuje się węgiel kamienny w stosunku do par pirydyny, aczkolwiek charakter obu procesów niewątpliwie różni się zasadniczo. W tablicy II podano liczby zaczerpnięte ze wspomnianej pracy M. Chorążego[8]) nad zdolnością pochłaniania par pirydyny.

TABLICA II.

Nr.	Typ węgla	Ilość pochłoniętej pirydyny w % po upływie 72 godzin
1	Antracyt	5,73
2	Węgiel chudy antracytowy	3,58
3	Węgiel chudy	3,00
4	Węgiel koksowniczy . .	3,37
5	Węgiel gazowy	18,51
6	Węgiel gazowo-płomienny	43,52

W tablicy I umieszczono wyniki badań t. zw. średnich prób węgla. Ponieważ, jak wiadomo, poszczególne węgle nie są jednolite, lecz stanowią mieszaninę odmian petrograficznych witrytu, durytu i fuzytu, przystąpiono do makroskopowego wyodrębnienia tych odmian celem zbadania ich własności chłonnych. Wyniki badań odmian petrograficznych, wybranych z kilku węgli umieszczono w tablicy III.

TABLICA III.

Nr.	Typ węgla	Ilość błękitu metylowego w *mg* pochł. przez 1 *g*		
		witrytu	durytu	fuzytu
1	Antracyt	8	—	7
2	Węgiel chudy . .	4,8	5,2	5,0
3	Węgiel tłusty . .	4,8	4,7	5,1
4	Węgiel gaz. spiek.	5,0	5,5	6,8
5	Węgiel gaz. płom. niespiek. . . .	83	90	96

Jak widać z powyższej tablicy własności chłonne poszczególnych odmian petrograficznych wyodrębnionych z antracytu, węgla chudego, koksowniczego, gazowego płomiennego niespiekającego różnią się między sobą nieznacznie. W większości przypadków różnice mieszczą się w granicach błędu doświadczalnego.

Natomiast zbadanie własności chłonnych odmian petrograficznych potwierdziło wyniki badań, prowadzonych w Chemicznym Instytucie Badawczym nad innemi własnościami fizyko-chemicznemi. Wynika z nich, że własności fizyko-chemiczne jednakowych odmian petrograficznych, pochodzących z różnych złóż węglowych różnią się znacznie między sobą.

Charakterystyka węgli niespiekających.

Wyniki badań nad własnościami chłonnemi węgli kamiennych wykazują, że zdolność chłonienia może być podstawą do charakterystyki węgli kamiennych niespiekających o dużej ilości lotnych części. Jest to zdaniem naszem o tyle ważne, że węgle te odgrywają coraz to poważniejszą rolę w technice uwodorniania, brykietowania, otrzymywania sztucznego koksu i t. p., a brak jest dotychczas metody, która pozwoliłaby je wyodrębnić i scharakteryzować.

Podstawowe zagadnienie uszlachetniania węgla wiąże się przeważnie z węglami koksowniczemi i gazowemi. Nic więc dziwnego, że sprawa dokładnej charakterystyki tych węgli oddawna była opracowana. Cały szereg metod (oznaczania liczby spiekania, plastyczności, prężności wydymania i t. p.) pozwala na bardzo dokładną ocenę węgli kamiennych gazowych i koksowniczych. Wszystkie te metody nie dają się jednak zastosować do węgli niespiekających. W tem znaczeniu zdolność adsorbcji może być naszem zdaniem punktem wyjścia do charakterystyki tych węgli.

Dla przykładu podano przebieg badania pięciu węgli, których bliższą charakterystykę zawiera tablica IV.

TABLICA IV.

Węgiel	Wilgoć	Popiół	Koks*)	Cz. lotne*)
W	2,37	4,73	62,97	37,03
P	3,00	3,67	62,72	37,28
M	3,61	3,41	59,96	40,04
C	6,39	6,48	59,11	40,89
S	10.94	10,03	49,57	50,43

*) Liczone na substancję suchą i bez popiołu.

Należy zaznaczyć, że badane węgle: S, C, M, P i W użyte do badań nad brykietowaniem, półkoksowaniem i koksowaniem brykietów wykazały znaczne różnice własności

[7]) E. Sinkinson i H. G. Turner. Ind. Eng. Chem., 18, 602, (1926).

[8]) l. c.

otrzymanych produktów, jakkolwiek nie można było tego przewidzieć zapomocą badania liczby spiekania, która dla większości tych węgli była bliska zera, lub opierając się na innych ogólnie przyjętych sposobach charakterystyki węgli kamiennych. Liczby spiekania tych węgli oraz wielkość adsorbcji błękitu metylenowego, którą zbadano wegług opisanej powyżej metody, umieszczone w tablicy V-ej wykazują, że najbardziej rozwiniętą powierzchnię posiada węgiel S, następnie węgle M, F, najmniej węgle P i W. Potwierdza to w zupełności badanie spółkoksowanych brykietów z tych węgli. Najlepszy produkt można było otrzymać w tych samych warunkach z węgla W, najgorszy dla węgla S.

TABLICA V.

Węgiel	L. sp. **)	A_w
S	0	34,2
C	0	17,5
M	1,4	11,7
P	20,5	9,6
W	62,4	4,4

**) Liczby spiekania oznaczone metodą B. Rogi.

Zdolności chłonne koksu.

Jak wspomniałam wyżej, Pentagow. i Njankowska[9]) zwrócili uwagę na ciekawą zależność pomiędzy zdolnością adsorbcyjną węgla i koksu, przyczem stwierdzili, że stosunek tych dwóch wielkości może być podstawą do charakterystyki węgli kamiennych, brunatnych i torfu.

Jeżeli oznaczyć liczbowy stosunek zdolności adsorbcyjnej węgla do zdolności adsorbcyjnej koksu otrzymanego w próbie tygielkowej, to według Pentagowa i Njankowskiej dla węgli kamiennych stosunek ten jest mniejszy od jedności. Oznaczałoby to, że powierzchnia koksów otrzymanych z węgli badanych jest bardziej rozwinięta od powierzchni węgla.

Ponieważ z badań naszych wynika, że węgle kamienne gazowo-płomienne niespiekające odznaczają się wybitnemi zdolnościami chłonnemi, w niektórych przypadkach osiągającemi wartości zbliżone do węgli aktywnych, potwierdzenie badań wspomnianych autorów wskazywałoby na możność otrzymywania koksów o dużej sile adsorbcyjnej.

Celem przekonania się o słuszności powyższej tezy, przygotowano szereg koksów tygielkowych z węgli badanych. Koksy otrzymane rozdrabiano, przesiewano przez sito 700 oczek/cm^2 i następnie oznaczano ich zdolności odbarwiania roztworem błękitu metylenowego według metody wyżej opisanej.

[9]) l. c.

Okazało się, że jedynie węgle o większej zawartości C, a więc o nieznacznych własnościach chłonnych dają koks o bardziej rozwiniętej powierzchni. Węgle o mniejszym stopniu zwęglenia tracą przez koksowanie swoje własności chłonne, wobec czego stosunek adsorbcji węgla do adsorbcji koksu dla tej grupy węgli jest większy od jedności.

Tablica VI zawiera kilka przykładów liczbowych.

TABLICA VI.

Węgiel	A_w	A_k	$A = \frac{A_w}{A_k}$
S	34,2	12,2	2,8
C	17,5	13,0	1,3
M	11,7	10,8	1,1
P	9,6	11,4	0,8
W	4,4	12,5	0,4

Zmiana własności chłonnych pod wpływem termicznej obróbki węgla posiadać może głębsze znaczenie w całym szeregu operacyj technologicznych, w których dany węgiel jest podstawowym surowcem produkcji, szczególnie zaś, gdy chodzi np. o fabrykację węgli aktywnych odbarwiających z węgli kopalnych. Istotnie, jak widzimy, własności chłonne surowca nie wpływają na aktywność produktu zeń otrzymanego. Decydują tu wyłącznie zmiany fizyko-chemiczne, jakim węgiel podlega w czasie ogrzewania.

Streszczenie wyników.

1. Zbadano adsorbcję błękitu metylenowego przez różne rodzaje węgli kamiennych od antracytu do węgli gazowo-płomiennych niespiekających, przyczem stwierdzono, że zdolność adsorbcji zależną jest od stopnia zwęglenia danego pokładu węgla. Największą zdolność chłonienia posiadają węgle gazowo-płomienne niespiekające. Węgle o wyższym stopniu zwęglenia chłoną nieznaczne ilości błękitu metylenowego z wyjątkiem antracytu, który odznacza się nieco większą adsorbcją.

2. Zbadano zdolności chłonienia błękitu metylenowego przez odmiany petrograficzne, wydzielone makroskopowo z różnych węgli, i wykazano, że liczby chłonienia poszczególnych odmian petrograficznych są zależne od rodzaju węgla, z jakiego te odmiany zostały wyodrębnione.

3. Opierając się na wybitnych własnościach chłonnych węgli niespiekających stwierdzono, że własności te mogą być podstawą do charakterystyki tych węgli.

4. Stwierdzono, że stosunek adsorbcji węgla do adsorbcji koksu zeń otrzymanego jest dla węgli kamiennych o wyższym stopniu zwęglenia mniejszy od jedności, natomiast

dla pozostałych węgli jest często większy od jedności.

SUMMARY.

1. The adsorption of methylene blue by various kinds of coal, from anthracite to non-caking gas-flaming coals, has been studied. It has been found that the adsorptive capacity varies with the degree of coalification of the given seam. The greatest adsorptive capacity is exhibited by non-caking gas-flaming coals, whilst adsorption by coals of a higher degree of coalification is in general inconsiderable, except for anthracite, which is distinguished by a somewhat higher adsorptive capacity.

2. The adsorptive capacity for methylene blue of petrographic varieties macroscopically separated from different coals is characteristic of the type of coal from which these varieties had been isolated.

3. The adsorptive capacity for methylene blue of non-caking coals can, in view of its exceptionally high value, serve for the characterisation of these coals.

4. It was found that the ratio of adsorption by coal to that of the coke prepared from it has a value less than unity for coals of a higher degree of coalification, whilst for other coals it is often greater than unity.

Proces koksowania w świetle badań fizyko-chemicznych

L'analyse physico-chimique du phénomène de la cokéfaction

W. ŚWIĘTOSŁAWSKI

Chemiczny Instytut Badawczy — Dział Węglowy

Komunikat 60

Nadeszło 7 lipca 1933

Technika niejednokrotnie korzystała ze wskazań chemji fizycznej w celu udoskonalenia metod wytwarzania produktów przemysłu chemicznego. Tak więc, gdy chodziło o przemysłowe prowadzenie syntezy różnych związków chemicznych, jak np. H_2SO_4, NH_3, HNO_3 oparto się w najszerszym zakresie na prawach statyki i kinetyki chemicznej, gdy usiłowano w sposób najbardziej racjonalny prowadzić elektrolizę, wyzyskano wszystko, co można było wyzyskać z dziedziny elektrochemji. W podobny sposób korzystano z danych teoretycznych, gdy chodziło o dystylację, krystalizację lub o otrzymywanie i stabilizację koloidów.

Podobnie w chwili obecnej wskazania chemji fizycznej służą do wyjaśnienia natury i przebiegu zjawisk, które zachodzą na granicy dwóch faz. W ten sposób chcemy wyjaśnić bądźto istotę działania katalizatorów, bądź też budowy granicznej warstwy, oddzielającej jedną fazę od drugiej. Do tematów aktualnych należą między innemi zagadnienia bardziej złożone, gdy ośrodkiem przemiany chemicznej lub fizyko-chemicznej są układy niejednorodne o różnym stopniu rozdrobnienia i bardzo skomplikowanym składzie chemicznym. Jednem z takich zagadnień trudnych do ostatecznego wyjaśnienia jest również zagadnienie kolejnych przemian, jakie zachodzą w poszczególnych warstwach węgla spiekającego, poddawanego koksowaniu.

Tematem pracy niniejszej jest wykazanie, że analiza fizyko-chemiczna procesów, zachodzących w piecu koksowniczym doprowadza do ciekawych i pożytecznych uogólnień, które mogą się przyczynić w przyszłości do dalszego doskonalenia metod koksowania węgli kamiennych.

Mimo, że proces koksowania węgli kamiennych prowadzony jest oddawna w bardzo szerokim zakresie, dopiero ostatnie dwudziestolecie przyniosło znaczny postęp w poznaniu natury fizyko-chemicznej różnych węgli kamiennych, stosowanych w koksownictwie.

Z szeregu badań z tego zakresu zwrócimy uwagę na te tylko własności węgli kamiennych które posiadają znaczenie zasadnicze w procesie koksowania.

Węgle spiekające, stosowane w koksownictwie, dzielimy na dwa rodzaje: węgle koksownicze właściwe, czyli t. zw. węgle tłuste, posiadające od 18% do 28% części lotnych, oraz węgle gazowe spiekające, posiadające od 28% do 35% lotnych części. Polska przerabia dotychczas na koks wyłącznie węgle gazowe spiekające, dlatego też w krótkiej charakterystyce, jaką niżej podamy, zwrócimy szczególną uwagę na własności fizyko-chemiczne tych węgli.

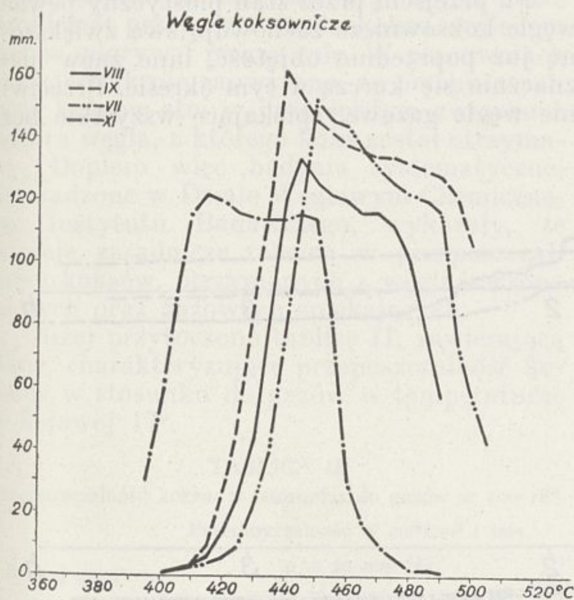
Węgle spiekające, zarówno koksownicze, jak też gazowe, dające z reguły koks gorszy, popękany i mechanicznie mało wytrzymały, charakteryzują się własnością przechodzenia w stan plastyczny. Początek stanu plastycznego rozpoczyna się zazwyczaj w około 380°—390° i trwa różnie dla różnych węgli, rzadko przekraczając temperaturę 550° — 560°.

W roku 1924 Foxwell zaproponował metodę badania stanu plastycznego węgli ka-

miennych. Polega ona na przepuszczaniu przez warstwę węgla określonej grubości i określonem rozdrobnieniu stałego strumienia azotu, przyczem w miarę ogrzewania wspomnianej warstewki węgla w piecu elektrycznym badane są nadwyżki ciśnienia p, którą wywrzeć trzeba na przepuszczany gaz, aby ilość jego, przepływająca przez warstewkę nie uległa zmianie.

B. Roga wykonał w Chemicznym Instytucie Badawczym badania systematyczne nad metodą Foxwella, częściowo ją ulepszył i podał typowe krzywe, charakteryzujące przebieg plastyczności węgli koksujących i niekoksujących[1]). Pomijając szczegóły tych badań, podajemy jedynie dwa wykresy (ryciny 1 i 2), z których pierwszy przedstawia przebieg zjawiska w przypadku węgli koksowniczych (angielskich, francuskich i niemieckich) oraz drugi daje kilka przykładów przebiegu tegoż zjawiska przy użyciu węgli gazowych spiekających.

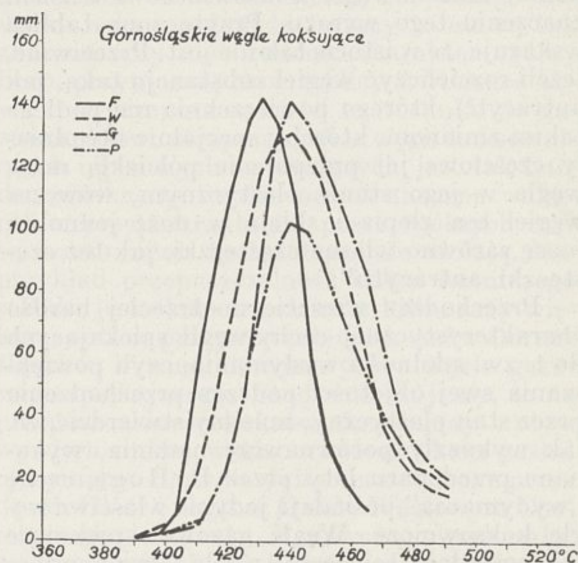
Z porównania krzywych wynika, że stan plastyczny trwa u węgli koksowniczych z reguły dłużej, aniżeli u węgli gazowych spiekających, przytem nadwyżki ciśnienia azotu



Rycina 1.
Krzywe plastyczności węgli typowo koksowniczych.

utrzymywać trzeba przez cały niemal czas okresu plastyczności dość znaczne. W przypadku zaś węgli gazowych spiekających zaznaczają się ostre maksyma krzywych, poczem zdolność do stawiania oporu masy plastycznej gwałtownie spada w temperaturze 450°—480°.

Inną cechą charakterystyczną węgli spiekających, znaną i badaną oddawna jest t. zw. liczba spiekania. W odniesieniu do całej skali geologicznej węgli kamiennych zjawisko spiekania zbadane było również przez B. Rogę w Chemicznym Instytucie Badawczym. W



Rycina 2.
Krzywe plastyczności górnośląskich węgli koksujących.

badaniach tych B. Roga posługiwał się własną metodą, posiadającą wyraźną przewagę nad dotychczas stosowanemi. W tablicy I przytoczone są najbardziej charakterystyczne

TABLICA I.

Liczby spiekania węgli tłustych i gazowych-spiekających

L. p.	Typ węgla	Nazwa zagłębia	Lotne części*	Liczba spiekania**
1	węgle koksownicze	Pas de Calais	19,2	61,0
2		Ruhr	22,6	59,6
3		Ruhr	25,3	62,5
4		Pas de Calais	27,6	66,3
5		Durham	28,8	70,1
6	węgle gazowe spiekające	Pas de Calais	32,5	64,3
7		Górny Śląsk	34,2	63,6
8		" "	35,1	62,2
9		" "	35,2	51,1
10		" "	35,4	37,0

* Liczono na substancję bezwodną i bezpopiołową
** Oznaczono metodą B. Rogi.

dane, otrzymane przez B. Rogę. Z przytoczonych danych wynika, że liczby spiekania obu rodzajów węgla różnią się nieznacznie między sobą. Oto co w tej sprawie pisaliśmy wspólnie z B. Rogą i M. Chorążym w pracy, dotyczącej poprawy jakości koksu z węgli

[1]) B. Roga. Z badań fizyko-chemicznych nad różnemi typami węgli koksujących. Warszawa 1931., oraz Przemysł Chem. 15, (1931), 16, 57, (1932).

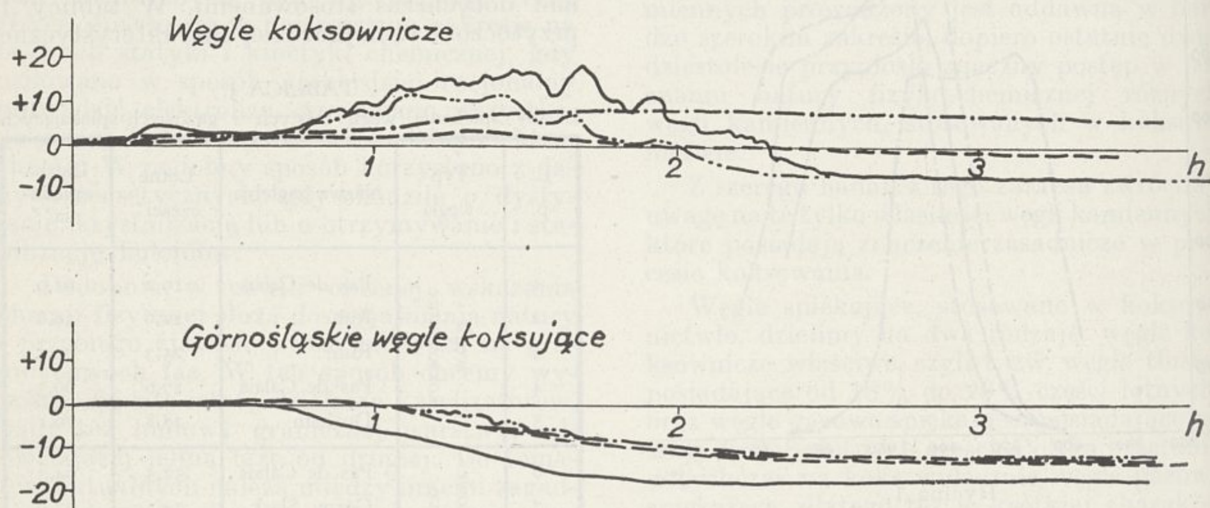
górnośląskich[2]): ,,dane powyższe posiadają znaczenie głębsze, aniżeli na pierwszy rzut oka to się może wydawać; ... można było przypuszczać, że węgle gazowe, spiekające będą wykazywały znacznie niższe liczby spiekania, aniżeli węgle koksownicze w ścisłem znaczeniu tego wyrazu. Przytoczona tablica wskazuje, że w istocie tak nie jest. Przeciwnie, jeżeli rozcieńczyć węgiel substancją taką, jak antracyt[3]), którego powierzchnia nie podlega takim zmianom, któreby specjalnie utrudniały częściowe jej przepojenie półciekłą masą węgla w jego stanie plastycznym, wówczas węgiel ten zlepia i skleja w dość jednolitą masę zarówno własne cząsteczki, jak też cząsteczki antracytu".

Przechodząc wreszcie do trzeciej bardzo charakterystycznej cechy węgli spiekających do t. zw. zdolności wydymania, czyli powiększania swej objętości podczas przechodzenia przez stan plastyczny, musimy stwierdzić, że, jak wykazały porównawcze badania, wykonane przed paru laty przez B. Rogę, cechę ,,wydymania" posiadają jedynie właściwe węgle koksownicze. Węgle gazowe, spiekające nie posiadają tej cechy wcale. Przypominamy, że badania tej własności węgla wykonywane są przeważnie w przyrządach Korten-Koppersa i polegają na umieszczeniu określonej ilości węgla w tym stanie rozdrobnienia, w jakim węgiel ten ładowany jest do pieca żeniem. Oczywiście tłok nie przylega szczelnie do ścianek cylindra tak, że wydzielające się gazy mogą swobodnie uchodzić z cylindra. Przedmiotem badania jest właściwie każdorazowa objętość, jaką zajmuje ogrzewana masa węgla, znajdująca się pod stałem ciśnieniem tłoka. Sądzimy o tem na podstawie krzywej, wykreślonej automatycznie przez pióro, przytwierdzone do ramienia, obciążającego tłok[4]).

Doświadczenie porównawcze, wykonane przez B. Rogę dla szeregu węgli koksowniczych i gazowych, spiekających doprowadziły do wyników, przedstawionych graficznie na rycinie 3.

Przytoczone krzywe są bardzo charakterystyczne. Na ich podstawie rozumiemy na czem polega bardzo istotna różnica pomiędzy własnościami węgli koksowniczych i gazowych spiekających. Tak więc, gdy pierwsze z nich wykazują dość znaczną ,,prężność wydymania", połączoną ze znacznem powiększeniem objętości ogrzewającej się masy plastycznej, drugie nie wykazują praktycznie żadnej prężności i od początku ogrzewania zmniejszają, i to dość znacznie, swą objętość.

Po przejściu przez stan plastyczny pewne węgle koksownicze zachowują swą zwiększoną już poprzednio objętość, inne znów nieznacznie się kurczą w tym okresie. Przeciwnie węgle gazowe, spiekające wszystkie bez



Rycina 3.
Krzywe wydymania typowych węgli koksowniczych i gazowych.

koksowniczego, we wnętrzu cylindra żelaznego, przykrywanego tłokiem. Cylinder, otoczony szamotowym pierścieniem dla izolacji cieplnej, ogrzewany jest palnikiem od dołu. Z góry ładunek węgla przykryty jest tłokiem, znajdującym się pod pewnem stałem obcią-

wyjątku wykazują bardzo znaczne zmniejszenie swej objętości. Jest to zrozumiałe, jeżeli weźmiemy pod uwagę, że podczas gazowania węgle gazowe tracą znacznie więcej na swej masie, gdyż wydzielają większe ilości substancyj lotnych.

Rozpoznawaliśmy dotychczas własności

[2]) W. Świętosławski, B. Roga i M. Chorąży. Przemysł Chem. 16, 56, (1932).

[3]) Według metody B. Rogi, węgiel miesza się z antracytem i poddaje się koksowaniu w tygielku.

[4]) Opis doświadczeń znajduje się w cytowanej wyżej pracy B. Rogi.

fizyko-chemiczne węgli spiekających podczas ich ogrzewania. Przejdziemy obecnie do rozpatrzenia pewnych własności samych koksów, otrzymanych bądź to z węgli koksowniczych, bądź też gazowych, spiekających. Własności ogólne koksów badane i porównywane były przez różnych autorów niejednokrotnie. Wiele z nich, jak np. reakcyjność, stopień porowatości, palność, twardość, wytrzymałość mechaniczna, zawartość popiołu, siarki lub wilgoci stanowią materjał podstawowy do oceny przydatności koksu do różnych celów. Jeżeli jednak chodzi o analizę przemian w piecu koksowniczym, zwrócimy uwagę na jeszcze jedną cechę, którą zbadaliśmy w Dziale Węglowym Chemicznego Instytutu Badawczego, a na którą nie zwrócono w koksownictwie niemal żadnej uwagi. Jest nią zdolność koksu przepuszczania przez siebie gazów. Prawdopodobnie przypuszczano, że cecha ta koksu jest związana ściśle z porowatością i że można ją charakteryzować oznaczając ciężar właściwy rzeczywisty i pozorny danego koksu. Jeżeli więc interesowano się i badano przepuszczalność koksu w stosunku do różnych gazów, to badania wykonywano raczej w pracowniach metalurgicznych, gdzie problemat przepuszczalności koksu względem gazów odgrywał pewną rolę. W pracowniach tych jednak nie zauważono, że przepuszczalność koksów stoi w dość ścisłym związku z natura węgla, z którego koks został otrzymany. Dopiero więc badania systematyczne, prowadzone w Dziale Węglowym Chemicznego Instytutu Badawczego, wykazały, że istnieje zasadnicza różnica w przepuszczalności koksów, otrzymanych z węgli koksowniczych oraz gazowych spiekających.

Niżej przytoczono tablicę II, zawierającą dane, charakteryzujące przepuszczalność koksów w stosunku do gazów w temperaturze pokojowej 17°.

TABLICA II.

Przepuszczalność koksu w stosunku do gazów w $t = 18^0$.

Rodzaj gazu	Przepuszczalność w cm^3/cm^2 i *min* $p = 20$ *mm Hg* Koks górnośl. I	Koks Westfalski II	K = II/I
Wodór	2,04	63,6	31
Metan	1,8	55,8	31
Gaz świetlny . .	1,32	46,2	35
Azot	1,02	39,8	37

Badania te wykonano w sposób następujący: Wycinano z koksu cylinder o długości 1 *cm* i przekroju *s* cm^2, oklejano pakiem lub piceiną jego boki, na końcach tego cylindra umocowano rury gumowe i mierzono ilości gazu, które przepływały przez cylinder wówczas, gdy utrzymywano w nim stałe nadciśnienie *h mm Hg*. W tablicy podane są wartości, przeliczone na przepuszczalność płytki o przekroju 1 cm^2 i długości 1 *cm*, gdy nadciśnienie gazu wynosiło 40 *mm Hg*.

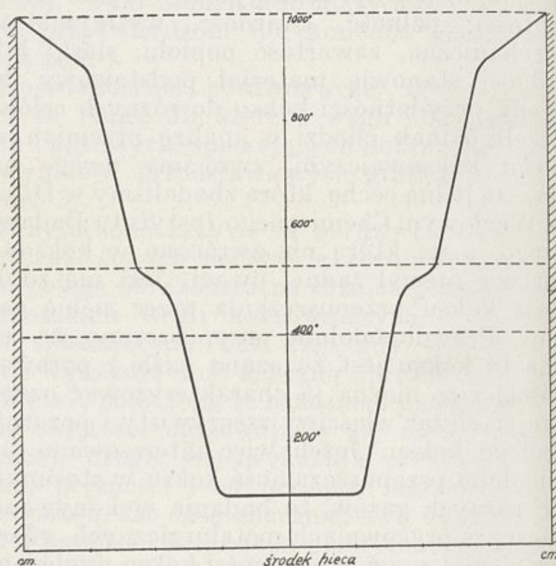
Należy zauważyć, że przepuszczalność koksu nie jest cechą niezmienną dla danego rodzaju koksu. Zmienia się ona w pewnych granicach nawet w odniesieniu do jednego kawałka koksu, jednakże zmiany te nie są tak znaczne, aby móc zmienić charakter ogólny liczb, przytoczonych w tablicy 2. Różnica bowiem w przepuszczalności w stosunku do gazów koksów, otrzymanych z węgli koksowniczych i gazowych spiekających jest tak bardzo wielka, że bardzo nawet znaczne wahania w przepuszczalności poszczególnych części koksu różnic tych zatrzeć nie zdołają. Naprzykład przepuszczalność koksu hutniczego z Ruhr jest około trzydziestu kilku razy większa, aniżeli przepuszczalność koksów Górnośląskich, a więc otrzymanych z węgla gazowego spiekającego. Stąd wnioskujemy, że na przepuszczalność koksów decydujący wpływ wywiera rodzaj węgla, z którego koks został otrzymany. Badania dalsze prowadzone przez dr. M. Chorążego w Dziale Węglowym Chemicznego Instytutu Badawczego wykazały, że przepuszczalność koksów w stosunku do gazów zależy nietylko od rodzaju węgla, ale i od prędkości koksowania, dodatku innych rodzajów węgli, końcowej temperatury koksowania i t. d. Faktem jest jednak, że zarówno pierwsze obserwacje, jak i dalsze badania systematyczne, ustaliły fakt, że bezpośredniego związku pomiędzy porowatością a przepuszczalnością koksu dla gazów niema. Znaczy to, że w czasie koksowania materjału niezależnie od mniejszych czy większych pór tworzyć się muszą mniej lub więcej wykształcowne kanaliki, łączące ze sobą te pory. Ilość i przekrój tych kanalików decyduje o stopniu przepuszczalności koksów w stosunku do gazów. Jeżeli więc kanalików jest mało, a pór dużo materjał jest mało przepuszczalny mimo znacznej porowatości. Własności te posiadają pierwszorzędne znaczenie, jeżeli chodzi o charakterystykę własności ogólnych koksu oraz materjału, z którego koks ten jest otrzymany; oprócz tego mają one wielkie znaczenie, gdy chodzi o wyjaśnienie różnych zjawisk, zachodzących w piecu podczas koksowania węgli. Dlatego też, mając na myśli analizę zjawisk, zachodzących w piecu koksowniczym, musieliśmy dać krótki przegląd tych własności.

Przechodzimy obecnie do próby zdania sobie sprawy z tych przemian fizyko-chemicznych, którym podlega węgiel w piecu koksowniczym podczas jego ogrzewania. Ponieważ węgiel ładowany do pieca zawiera dość znaczną (ponad 10%) ilość wody, węgiel taki pochłonąć musi conajmniej sześćdziesiąt kilka kaloryj ciepła na 1 *kg* ładowanego materjału, przy odparowaniu zawartej w nim wody. Fakt

ten posiada bardzo ważne znaczenie, gdyż ciepło parowania wody jest przyczyną, dlaczego zimna warstwa węgla załadowanego stanowi bardzo znaczną przeszkodę prędkiemu rozchodzeniu się ciepła. Zanim bowiem woda wyparuje całość materjału jeszcze częściowo nieodwodnionego posiada temperaturę 100°. Z chwilą wyparowania wody następuje okres dalszego ogrzewania od 100° do 350° — 380°, a więc do temperatury bardziej znacznego rozkładu węgla z wydzielaniem par i gazów. Podajemy temperatury 350° — 380°, aczkolwiek wydzielanie par i gazów zaczyna się w temperaturach znacznie niższych. Jednakże ilości zużywanego na to ciepła są nieznaczne i dlatego okoliczność ta nie może stanowić przeszkody w rozchodzeniu się ciepła i podnoszeniu temperatury ogrzewanej masy węgla. Dopiero wówczas gdy węgiel zaczyna przechodzić przez stan plastyczny, można zaobserwować, że masa węgla poczyna znów chłonąć dość znaczne ilości ciepła. Ciepło to zużywane jest na roztopienie substancyj bitumicznych, na rozkład substancji węglowej wraz z wydzieleniem pewnych ilości smoły i wody konstytucyjnej oraz na pracę zewnętrzną, potrzebną na wydzielenie gazów i par. Ciepło potrzebne na te wszystkie przemiany, zachodzące w okresie plastyczności węgla nie zostało dokładnie zmierzone. Pewne próby orjentacyjne wykonane w Dziale Węglowym Chemicznego Instytutu Badawczego przez p. Winnickiego i p. Brzustowską wykazują, że ilość tego ciepła wahać się może w granicach 30—50 *Kal/kg* w zależności od natury węgla. W każdym razie węgiel, znajdujący się w stanie plastycznym stanowi znów bardzo znaczną zaporę cieplną, uniemożliwiającą przechodzenie przez wytworzoną warstwę plastyczną większych ilości ciepła.

Po przejściu przez stan plastyczny węgiel a właściwie wytworzony półkoks, ogrzewany do coraz to wyższych temperatur wydziela w dalszym ciągu pary i gazy, przyczem od temperatury 550° — 600° wydzielanie par ustaje, utrzymuje się natomiast wydzielanie dalsze gazów. Na procesy te zużywa się nowe ilości ciepła, jednakże znacznie mniejsze, przytem materjał stały staje się z reguły lepszym przewodnikiem ciepła, dlatego też rozchodzenie się ciepła w masie, która przekroczyła temperaturę 600°, staje się łatwiejsze. Warstwy półkoksu ogrzewane do tej temperatury lub jeszcze wyższych nie stanowią obecnie tak wielkiej zapory dla fali ciepła, posuwającej się wgłąb ładunku, jak materjał ogrzany do 100° lub do stanu plastycznego.

Oczywiście, wszystkie zjawiska cieplne, zachodzące początkowo w węglu, następnie w półkoksie, muszą znajdować swoje wyraźne odbicie w kinetyce przemian cieplnych, zachodzących w poszczególnych warstwach materjału, znajdującego się w piecu koksowniczym. Istotnie, wielokrotne badania, wykonane przez różnych autorów, wykazały, że n.p. po kilku lub kilkunastu godzinach od chwili załadowania pieca koksowniczego można w nim stwierdzić rozkład temperatur, przedstawiony schematycznie na rycinie 4.



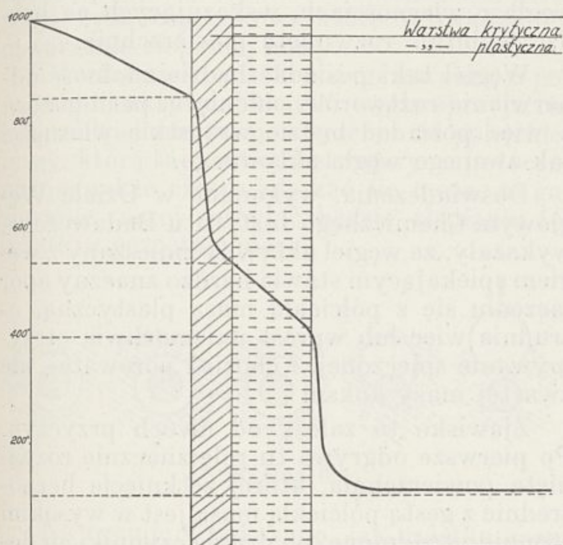
Rycina 4.

Przy ścianach pieca ogrzewanych zazwyczaj powyżej 1000°, znajdujemy warstwę materjału już skoksowanego, ogrzanego do temperatury, różniącej się stosunkowo niewiele od temperatury ścian pieca. Posuwając się wgłąb pieca, począwszy od tej warstwy, stwierdzić można stosunkowo niezbyt gwałtowny spadek temperatur, materjał bowiem przewodzi już ciepło nieźle, pozatem zużywa stosunkowo niezbyt wielkie ilości ciepła na rozkład oraz na wydzielanie produktów gazowych. Badając rozkład temperatur w głębszych warstwach pieca stwierdzimy, że pomiędzy materjałem już skoksowanym i ogrzanym do wysokiej temperatury, zbliżonej do końcowej temperatury koksowania, a materjałem, znajdującym się w końcowym stanie okresu plastyczności (460 — 500°) leży warstwa, odznaczająca się tem, że znajdujący się tu materjał narażony jest na bardzo gwałtowne zmiany temperatury od 850 — 900° do 460 — 500°. Ze względu na ujemny wpływ takiego gwałtownego spadku temperatury, materjał podlega w tej warstwie przemianom, które odbijają się raczej ujemnie, na jakości koksu. Dlatego też zwać będziemy tę warstwę — warstwą krytyczną koksowania (rycina 5).

Niżej zajmiemy się bardziej szczegółowo analizą przemian, które tu zachodzą, wspomnimy tylko, że w tej części warstwy krytycznej, która się styka z warstwą plastyczną następuje przejście węgla ze stanu półciekłe-

go w stan stały. Po przejściu przez ten stan półkoks ostatecznie zaskrzepły i spieczony ogrzewa się stosunkowo dość prędko do temperatur wyższych 850⁰ — 900⁰.

Warstwą plastyczną nazywamy warstwę, przylegającą, jak wspomnieliśmy, do warstwy krytycznej. Charakteryzuje ją rozkład temperatur pomiędzy najwyższą temperaturą stanu plastycznego 460 — 500⁰ a temperaturą mięknięcia masy węglowej (380—420⁰). Oczywiście temperaturę najniższą znajdujemy w tej części warstwy plastycznej, która położona jest bliżej do osi pieca.



Rycina 5.

Na podstawie badań pośrednich własności masy plastycznej oraz pomiarów bezpośrednio wykonanych w tym celu przez dr. M. Chorążego wynika, że masę plastyczną węgla można w pierwszem przybliżeniu uważać za praktycznie nieprzepuszczalną dla gazów. Dlatego też tylko dzięki pęknięciom, powstającym w warstwie plastycznej lub dzięki głębokim rysom, utworzonym wskutek niesymetrycznego i niedość jednostajnego rozchodzenia się ciepła, mogą powstawać warunki, w których zachodzi przenikanie gazów od strony zewnętrznej do wnętrza pieca. Dlatego też posuwając się dalej wgłąb pieca przekonamy się, że dzięki nieprzenikliwości masy plastycznej węgla, oraz pochłanianiu przez nią znacznych ilości ciepła, stwarza się zapora cieplna, uniemożliwiająca szybsze wyrównywanie się temperatury w tej części materjału, która niezdołała przejść w stan plastyczny. Z drugiej strony, dopływające ciepło zużytkowywane jest w tej części ładunku pieca na wyparowywanie wody, dzięki czemu utrzymuje się tu temperatura 100⁰ lub nieco wyższa w zależności od tego, jak dalece zdoła się przegrzać wytwarzana para wodna.

Automatyzm posuwania się fali rozkładu temperatur. Podana na rycinie 4 fala rozkładu temperatur przesuwa się wciąż wgłąb pieca, zbliżając się do takiej samej fali, posuwającej się od przeciwległej ściany pieca. Ponieważ temperatura ścian we wszystkich niemal piecach koksowniczych waha się w granicach nieznacznych, wynosząc 1050⁰ — 1150⁰, wynika stąd, że prędkość posuwania się fali rozkładu temperatur zależy prawie wyłącznie od własności fizyko-chemicznych masy węglowej, poddanej koksowaniu i nie może być dowolnie regulowana z zewnątrz. To samo należy powiedzieć również o grubości poszczególnych warstw materjału. W pierwszym więc rzędzie grubość warstewki krytycznej oraz masy, znajdującej się w stanie plastycznym, uzależnione są od natury węgla, a szczególnie od ilości ciepła, zużywanego na szereg tych przemian, którym podlegają w odpowiednich warstwach węgiel względnie utworzony już półkoks. Jesteśmy jeszcze dalecy od takiego opanowania zjawisk, zachodzących kolejno w piecu koksowniczym, abyśmy naprzód przewidzieć zdołali, jaka zależność istnieje pomiędzy własnościami ogólnemi węgla i temperatury ścian z jednej strony, a prędkością posuwania się w głąb pieca fali rozkładu temperatur lub też grubością poszczególnych warstw materjału. Jedno powiedzieć można, że dla każdego typu pieca i dla danego materjału istnieć powinna pewna określona struktura fali rozkładu temperatur i automatyzm przesuwania się jej od ścian zewnętrznych do środka pieca. Zwężając ściany pieca, dobierając odpowiednie temperatury komór spalania, zmniejszając wreszcie odległość pomiędzy ścianami pieca w komorze, możemy do pewnego tylko stopnia wpłynąć na przebieg zjawisk cieplnych w piecu, natury jednak tych przemian zmienić niepodobna, pozatem zaznaczyć należy również, że zwiększając prędkość posuwania się fali rozkładu temperatur niewątpliwie wpływamy jednocześnie na zmniejszenie grubości warstwy krytycznej koksowania, co jak niżej zobaczymy, może się odbić ujemnie na jakości koksu.

Dwie przemiany sobie przeciwstawne, zachodzące w masie plastycznej. Przechodzimy obecnie do rozważania przemian, które zachodzą w warstwie plastycznej i na jej granicy z utworzonym już koksem, a więc w warstwie, nazwanej przez nas warstwą krytyczną. Zanim jednak przejdziemy do odtworzenia obrazu tych przemian, musimy wspomnieć przedewszystkiem o bardzo znacznej niejednorodności fizycznej i chemicznej, jaka charakteryzuje sam materjał poddawany koksowaniu. Powszechnie bowiem znaną jest rzeczą, że dowolny węgiel kamienny składa się z różnych części, wyka-

zujących znaczne różnice we własnościach fizycznych i chemicznych. Chcąc sobie ułatwić, do pewnego stopnia przynajmniej, zadanie, posługujemy się zazwyczaj klasyfikacją, zaproponowaną w r. 1919 przez M. Stopesą. Na podstawie tej klasyfikacji w każdym niemal kawałku węgla odróżniamy conajmniej trzy odmiany petrograficzne węgla: warstewki węgla błyszczącego, posiadające przełom, przypominający przełom paku, warstewki lub grubsze warstwy węgla matowego, odznaczającego się twardością i wyższą wytrzymałością mechaniczną, oraz warstewki węgla miękkiego o przełomie matowym i zachowanej zazwyczaj strukturze węgla drzewnego. Odmiany te zwiemy witrytem, durytem i fuzytem[5]).

Badania lat ostatnich, a szczególnie badania, wykonane w Chemicznym Instytucie Badawczym wykazują z całą wyrazistością, że odmian tych nie należy traktować jako coś charakterystycznego, powtarzającego się w różnych pokładach węgli kamiennych bez zmian bardzo istotnych. Nie należy przypuszczać, że węgle różnią się tem pomiędzy sobą, że utworzone są z różnych ilości wspomnianych odmian petrograficznych. Przeciwnie liczne badania, szczególnie zaś badania pp. Rogi, Chorążego i Starczewskiej, wykazały, że witryty, duryty i fuzyty, pochodzące z różnych rodzajów węgla i z różnych jego pokładów różnią się zasadniczo między sobą. Mimo to jednak wiemy już o tem, że witryty węgli spiekających posiadają te niezbędne składniki, które powodują spiekanie, które umożliwiają pojawienie się stanu plastyczności i które posiadać mogą prężność wydymania. Wiemy dalej, że duryty węgli spiekających nie posiadają ani prężności wydymania, ani wyraźniej zaznaczonego stanu plastyczności, spiękają się natomiast bardzo nieznacznie. Fuzyty pozbawione są zupełnie cech i własności, potrzebnych do wytwarzania koksu. Wręcz przeciwnie utrudniają one spiekanie całej masy i zawartość ich w węglu uważać trzeba za objaw szkodliwy, obniżający jakość materjału, szczególnie, gdy się ma do czynienia z węglami gazowemi spiekającemi.

Ze wspomnianego wyżej zrozumieć łatwo, dlaczego masa poddawana koksowaniu jest nietylko mieszaniną o bardzo złożonym składzie chemicznym, ale również o bardzo niejednolitej strukturze fizycznej. Jeżeli zatem w wyniku ostatecznym otrzymuje się koks o pewnym dość jednolitym wyglądzie zewnętrznym, muszą podczas koksowania zachodzić takie przemiany, które w znacznym stopniu zacierają pierwotną niejednorodność budowy produktu wyjściowego. Aby należycie pojąć naturę tych przemian podkreślić należy, że termiczna obróbka węgla kamiennego prowadzić może do dwojakiego rodzaju produktów, różniących się znacznie strukturą fizyczną i własnościami. A więc, jeżeli węgiel spiekający, lub czystą jego odmianę błyszczącą — witryt, poddawać prędkiemu ogrzewaniu, zamienia się on na porowatą masę zwaną koksem. Jeżeli jednak ten sam węgiel spiekający, lub dowolny inny niespiekający poddawać bardzo powolnemu ogrzewaniu, wówczas bez względu na rodzaj węgla i zawartość w nim tej lub innej odmiany petrograficznej otrzymuje się bezpostaciowa i bezkształtna masa węgla o własnościach, wskazujących na bardzo wybitnie rozwiniętą powierzchnię.

Węgiel taki posiadać będzie zdolność odbarwiania roztworów, chłonięcia par i gazów, a więc posiadać będzie wszystkie własności tak zwanego węgla aktywnego.

Doświadczenia, wykonane w Dziale Węglowym Chemicznego Instytutu Badawczego, wykazały, że węgiel aktywny zmieszany z węglem spiekającym stawia bardzo znaczny opór łączeniu się z półciekłą masą plastyczną, utrudnia więc lub wprost uniemożliwia otrzymywanie spieczonej, i chociaż porowatej, ale zwartej masy koksu.

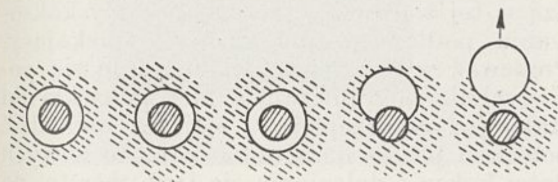
Zjawisko to zależy od dwóch przyczyn. Po pierwsze odgrywa tu rolę znacznie rozwinięta powierzchnia, której zetknięcie bezpośrednie z gęstą półciekłą masą jest w wysokim stopniu utrudnione, po drugie czynnikiem dodatkowym, utrudniającym to zetknięcie są gazy, zaadsorbowane przez rozwiniętą powierzchnię węgla aktywnego. Jeżeli zaś oprócz gazów zaadsorbowanych z rozwiniętej powierzchni „węgla aktywnego" wydzielać się będą gazy, powstałe wskutek termicznego rozkładu tego węgla, wówczas pojawią się dodatkowe nowe czynniki, które uniemożliwią półciekłym i ciekłym bituminom masy plastycznej, utworzonej z węgla spiekającego, przepojenie cząstek węgla o powierzchni rozwiniętej, a następnie dolepienie tych cząstek do pozostałej masy materjału. Ogrzewanie więc mieszaniny węgla aktywnego z węglem spiekającym nie doprowadza do otrzymania zwartej masy materjału spieczonego, gdyż opór stawiany przez węgiel aktywny jest zbyt wielki. Nie o to nam jednak chodzi w tych rozważaniach. W piecu bowiem koksowniczym nie mamy do czynienia z węglem aktywnym w dosłownem znaczeniu tego wyrazu. Jednakże dzięki niejednorodności materjału, dzięki obecności w węglu spiekającym cząstek, które nie powodują zdolności spiekania i przechodzenia w stan plastyczny, w różnych miejscach masy poddawanej koksowaniu powstają ośrodki tworzenia się węgla bezpostaciowego o rozwiniętej powierzchni, pokrytej gazami. Ośrodki te właśnie stawiają opór,

[5]) Bardziej szczegółowy opis odmian petrograficznych znajdzie czytelnik w poprzednich pracach Działu Węglowego Chemicznego Instytutu Badawczego.

mniejszy niż „węgiel aktywny", dostateczny jednak, aby wywrzeć szkodliwy wpływ na jakość otrzymywanego koksu.

Tak więc podczas termicznej obróbki masy materjału koksowanego, współrzędnie zachodzą dwa przeciwstawne sobie procesy. Z jednej strony masa plastyczna usiłuje zmniejszyć swą powierzchnię tak, jak usiłuje zmniejszyć swą powierzchnię każda ciecz, z drugiej strony cząstki niezdolne do spiekania rozwijają swą powierzchnię i niejako ją „aktywują". Jeżeli więc w wyniku procesu koksowania mimo wszystko otrzymujemy zwartą masę koksu, świadczy to, że istnieć musi ilościowa przewaga tych czynników, które prowadzą do utworzenia zlepionej masy.

Aczkolwiek w zakresie gazowania z powierzchni aktywnej cząstki węgla sprzyja raczej oddzielanie tej powierzchni od półciekłej masy, którą ta cząstka jest zazwyczaj otoczona, jednakże często zdarzać się może, że gazowanie raczej sprzyjać będzie zlepianiu tej cząstki z pozostałą masą.



Rycina 6.

Na rycinie 6 pokazano, jak cząstka gazująca węgla niespieczonego stawia początkowo opór zlepieniu się z otaczającą ją masą półciekłą. Stan ten jednak trwa niezbyt długo, w następnej bowiem fazie gaz, powiększając swą objętość, toruje sobie drogę w półciekłej masie i w chwili oderwania się od cząstki węgla, wpycha ją wgłąb tej masy.

Z przytoczonych rozważań nad zjawiskami, zachodzącemi równorzędnie w masie plastycznej, wynika, że przy ustaleniu składu mieszaniny użytej do koksowania należy zdawać sobie sprawę z tego, jakiemi rozporządzamy materjałami zdolnemi do zlepienia masy oraz z jakiemi się spotkamy oporami, które będą przeciwdziałać zlepieniu a następnie spieczeniu całej masy koksowej.

Od r. 1928, kiedy to poraz pierwszy wypowiedzieliśmy myśli, rozwinięte obecnie bardziej szczegółowo[6]), nie zdołaliśmy zanotować żadnych faktów, któreby stały w sprzeczności z temi poglądami; przeciwnie zarówno p. M. Chorąży, jak też p. H. Starczewska wykazali w swych pracach, że rozwinięcie powierzchni węgli lub półkoksów wywiera zawsze ujemny wpływ na przebieg procesu koksowania, a raczej zlepiania w mniej lub więcej jednolitą całość masy w stanie plastycznym.

[6]) W. Świętosławski. Weltkraftkonferenz, Berlin.

Dlatego też oceniając przydatność materjałów, które mają być użyte do koksowania, należy zbadać zarówno własności tych części mieszaniny, które mogą się zamieniać na masę plastyczną półciekłą, jak też i te części, które podczas ogrzewania przez stan plastyczny nie przechodzą a raczej stawiają przeszkody zlepienia się z pozostałą masą półciekłą.

Przemiany, zachodzące w warstwie krytycznej koksowania. Mówiliśmy dotychczas wyłącznie o zjawiskach, zachodzących w tej warstwie ładunku pieca koksowniczego, która się znajduje w stanie plastycznym. Przechodzimy obecnie do rozpatrzenia zjawisk, które zachodzą w warstwie krytycznej koksowania. Mówiąc o tej warstewce, będziemy mieli na uwadze przedewszystkiem węgle gazowe, spiekające, gdyż w tych węglach zarysowują się najjaskrawiej zjawiska, zachodzące w tej warstwie, a prowadzące w przypadku tych węgli do koksu mechanicznie mało wartościowego, posiadającego liczne rysy i pęknięcia.

Dotychczasowy pogląd na powstawanie rys i pęknięć w koksie z węgla gazowego spiekającego, oparty był na przypuszczeniu, że jedną z głównych przyczyn ujemnych cech koksu jest rozsadzanie skoksowanej już masy przez produkty gazowe, które w wielkiej stosunkowo ilości wydzielają się z utworzonego półkoksu po przejściu węgla przez stan plastaczny. Tłómaczenie to wydawało się o tyle proste i oczywiste, że zwracano mniejszą uwagę na inne przyczyny, które w równym lub nawet jeszcze większym stopniu mogą się przyczyniać do pękania i rysowania się materjału, poddawanego koksowaniu. W chwili obecnej jednak, dzięki systematycznym badaniom, przeprowadzonym przez Dział Węglowy Chemicznego Instytutu Badawczego posiadamy powody dość poważne, aby oświetlić z innego punktu widzenia przyczynę pękania i rysowania się koksu. Danych tych dostarczyły nam z jednej strony badania nad przepuszczalnością koksu oraz półkoksów, otrzymywanych w różnych temperaturach z tego samego węgla, z drugiej zaś strony obserwacje nad kontrakcją materjału podczas ogrzewania półkoksu, uformowanego w 500° do temperatur coraz to wyższych, aż do utworzenia koksu w 1050° — 1100° włącznie.

Przypatrzmy się, jak się ta sprawa przedstawia w oświetleniu liczbowem.

Omawiając własności ogólne koksów, otrzymywanych z węgli koksowniczych i gazowych spiekających, przytoczyliśmy tablicę przepuszczalności tych koksów dla gazów. Napozór liczby te przemawiałyby za słusznością poglądu, że jedną z głównych przyczyn pękania koksu z węgli gazowych spiekających jest rozsadzanie przez wydobywające

się zeń gazy. Istotnie, przepuszczalność koksu z tych węgli jest przeszło trzydzieści razy mniejsza, aniżeli przepuszczalność koksów z węgli koksowniczych. Jeżeli jednakże przeprowadzimy obliczenia, z jakiemi nadwyżkami ciśnienia możnaby się było liczyć, okazuje się, że nadwyżki te nie mogą przekroczyć prawdopodobnie 400 — 500 *mm* słupa rtęci, ciśnienia zaś takie nie mogą spowodować pęknięcia kawałka koksu. Istotnie, badania H. Brzustowskiej wykonane częściowo w celu wyjaśnienia tego zjawiska, oraz wcześniejsze obserwacje B. Rogi nad gazowaniem węgli podczas koksowania dają podstawę do przeprowadzenia obliczeń orjentacyjnych. Wyobraźmy bowiem, że przez zwartą część utworzonego koksu ma przepłynąć całkowita ilość gazów, wydzielających się z warstw głębiej położonych. Przyjmiemy, że mamy do czynienia z komorą o grubości 400 *cm*, wreszcie, że proces koksowania trwa 16 *godz.* Rozpatrzmy, jaka ilość gazów przejść musi przez 1 cm^2 warstwy koksu, położonej przy ścianie pieca. Dane H. Brzustowskiej i B. Rogi upoważniają do przyjęcia założenia, że ogólna ilość par i gazów, wydzielonych z 1 *g* węgla nie przekracza 350 cm^3 (w 0°, i 760 *mm Hg*). Zakładając, że średnia gęstość ładunku wynosi 1,3 oraz, że gazy i pary ogrzane są do temperatury 1050°, otrzymujemy, że przez przekrój 1 cm^2 warstwy koksu położonej przy ściance może przejść maksymum:

$$v = 350\left(1 + 1050 \cdot \frac{1}{273}\right) \cdot 1,3 \cdot 20 = 34\,833\, cm^3.$$

Ponieważ prędkość przepływu gazu przez ściankę koksową powinna wzrastać wprost proporcjonalnie do pierwiastka kwadratowego z temperatury bezwzględnej, wynika, że przepuszczalność koksu w temperaturze 1050° K będzie 1,87 razy większa, aniżeli w temperaturze pokojowej (300° K). Przyjmując wreszcie, że w 300° K przepuszczalność właściwa sześcianu koksu wynosi 0,042 cm^3 na cm^2 powierzchni, 1 *cm* długości przy spadku ciśnienia o 1 *mm Hg*, obliczamy przypuszczalną nadwyżką ciśnienia, która się może wytworzyć w porach koksu:

$$p = \frac{36}{0,042 \cdot 1,87} = 462\, mm\, Hg.$$

Przypuszczać należy, że koks mógłby z łatwością stawić opór nadciśnieniom znacznie większym, nie będąc przytem narażony na rozsadzenie.

Badania przebiegu stanu plastycznego w przyrządzie Foxwella oraz doświadczenia, wykonane w Dziale Węglowym Chemicznego Instytutu Badawczego, pp. M. Chorążego i Chmielińskiego wykazują, że aczkolwiek przepuszczalność koksu dla gazu zależy od temperatury, w której koks został otrzymany, jednakże zmiany te są stosunkowo zbyt małe, aby można byłoprzypuszczać, że może ono zasadniczo zmienić rząd wielkości nadciśnienia, o których była mowa wyżej.

Jedynym więc wnioskiem, który się nasuwa, jest ten, że tworzenie się rys i pęknięć w koksie uzależnione jest w znacznym stopniu od innych przyczyn, aniżeli rozsadzenie koksu przez wydzielające się gazy.

Aby sprawę tę wyjaśnić, zwrócić należy uwagę na przemiany, którym podlega materjał w piecu koksowym po przejściu przez stan plastyczny. Omówiliśmy już wyżej sprawę rozkładu temperatur i wydzieliliśmy w materjale koksowym warstewkę, w której zachodzi stosunkowo bardzo gwałtowny przeskok od końcowej temperatury stanu plastycznego (460 — 500°) do temperatur znacznie wyższych, a więc 850 — 950°. Warstewkę tę nazwaliśmy warstewką krytyczną koksowania.

Rozpatrzmy obecnie zmiany, jakie zachodzą w tej warstewce szczególnie, gdy koksowaniu podlega węgiel gazowy, spiekający. Ponieważ w warstewce tej znajduje się powierzchnia odgraniczająca fazę półciekłą od stałej już zaskrzepłej, w niej też zachodzić powinien proces narastania coraz to nowych ilości koksu i dolepiania się tych warstw do koksu poprzednio już sformowanego.

Tu więc zakończyć się musi proces, już zapoczątkowany w stanie plastycznym węgla. Cząstki węgla o bardziej rozwiniętej powierzchni wlepione już do masy półciekłej sklejają się krzepnącą masą plastyczną, tu też tworzą się liczne kanaliki, łączące ze sobą wakuole, wypełnione gazem. Przez kanaliki te skierowuje się do zewnętrznej części ładunku wydobywający się gaz i dochodzi wreszcie do ścian pieca.

Dzięki lepszemu przewodnictwu warstwy spieczonego materjału ogrzewają się stosunkowo prędko i dlatego na granicy pomiędzy masą półciekłą, a spieczoną i zaskrzepłą musi istnieć dość znaczny skok temperatury. Ponieważ jednak w tym obszarze temperatur materjał, otrzymany z węgla gazowego, spiekającego ulega gwałtownemu kurczeniu, powstają warunki szczególnie sprzyjające temu, aby wewnątrz materjału powstały naprężenia wewnętrzne skierowane w różne strony. Naprężenia te są tem większe, im większe zakłócenia powstają w jednostajności ogrzewania poszczególnych warstw. To też wpływy niejednostajnego i zbyt prędkiego ogrzewania materjału w warstwie krytycznej trzeba uznać za przyczynę bardzo istotną powstawania rys i pęknięć w koksie.

Załączona fotografja 7 ilustruje jak duże zmniejszenie objętości występuje nawet w przypadku materjału silne sprasowanego i pod-

danego ogrzewaniu. U dołu mamy brykiet surowy, nad nim tenże brykiet ogrzewany do 600° wyżej do 800 i 1000°.



Rycina 7.

Niżej przytoczone liczby dają pojęcie o tem, jak dalece wpłynąć może niejednostajne ogrzewanie dowolnej bryły koksu. Oto jeżeli przyjmiemy za 100 długość krawędzi sześcianu materjału, poddawanego koksowaniu, to linjowe kurczenie się tej krawędzi podczas ogrzewania wyrazi się liczbami następującemi:

Materjał wyjściowy	—	100,0
Półkoks ogrzewany	do 500	99,0
" "	" 600	95,5
" "	" 700	92,2
" "	" 800	90,8
Koks ogrzewany	" 900	89,7
" "	" 1000	89,0

Liczby te wykazują aż nadto wyraźnie, że w okresie dalszego ogrzewania materjału od 500° do temperatur wyższych będą musiały wystąpić wewnętrzne naprężenia, szczególnie niebezpieczne dla jednolitej struktury koksu. Niepodobna bowiem przypuścić, aby poszczególne warstwy materjału posiadały w chwili przechodzenia przez okres krytyczny koksowania tak doskonale symetryczny rozkład temperatur, aby nigdzie nie wystąpiły naprężenia, wskutek których powstać musiałyby rysy i pęknięcia. Gdyby nawet przypuścić, że przez czas dłuższy symetrja w rozkładzie temperatur zostanie zachowana, pojawią się inne przyczyny, które wywołają powstanie pęknięć w poszczególnych warstwach materjału. Istotnie, w kilka godzin po załadowaniu pieca utworzyć się muszą dość znaczne różnice wysokości i szerokości ogólnej poszczególnych warstw ładunku. Tak więc we środku pieca, gdzie panuje temperatura około 100°, niema wcale kontrakcji masy, najwyżej kontrakcji ulegnie górna warstwa węgla, ogrzana do wyższej temperatury dzięki bliskości górnej ściany pieca, ogrzanej przez przepływające gorące gazy. Dopiero w warstwie plastycznej, a szczególnie w krytycznej, materjał ulega znacznej koncentracji, a więc, gdyby się nie tworzyły pęknięcia w tych częściach ładunku, trzebaby było przypuścić, że części już skoksowane, przylepione jedną swą stroną do masy plastycznej, zawieszone są w atmosferze gazów. Oczywiście jest nie do pomyślenia, aby mogły się utrzymać tego rodzaju warunki w piecu koksowniczym. Materjał skoksowany, kurcząc się kładzie się warstwami, począwszy od dna pieca i wskutek kurczenia się muszą powstawać pęknięcia poziome.

Obok tego wskutek kurczenia się ładunku powstaną również rysy poprzeczne. Istotnie, przy ogólnej długości pieca koksowniczego wynoszącego np. 10 *m*, materjał po skoksowaniu ulegnie skurczeniu o 1 *m*. Oczywiście, dzięki znacznemu tarciu koksu o dno komory piecowej potworzą się raczej liczne pęknięcia poprzeczne, aniżeli odpowiednie przesunięcie się masy skoksowanej ku środkowi pieca.

Przesunięcia materjału i odpowiednie pękanie zachodzić będzie także w kierunkach poprzecznych, tem mniejsze jednak, im większe się potworzą szczeliny podłużne i poprzeczne.

Jest rzeczą zrozumiałą, że rysy i pęknięcia koksu pojawiać się muszą tem łatwiej, im większą się okaże warstwa, nazwana przez nas warstwą krytyczną koksowania, a więc im bardziej gwałtowny jest wzrost temperatury przy przejściu od stanu plastycznego węgla do końcowej temperatury koksowania.

Z przebiegu przemian fizyko-chemicznych, zachodzących w poszczególnych warstwach, wynika, że technik nie rozporządza wcale, lub rozporządza zbyt nikłemi środkami, aby móc wywrzeć wpływ, chociażby tylko pośredni, na prędkość posuwania się fali rozkładu temperatur w głąb pieca. Panuje tu automatyzm, związany z tem, że temperatura ścian pieca utrzymana jest na niezmiennym lub mało zmieniającym się poziomie, zbliżonej do najwyższej temperatury koksowania, że utajone ciepło parowania wody i ciepło półkoksowania i rozkładu materjału w dalszym okresie koksowania wytwarzają warunki, wstrzymujące dopływ

ciepła w głąb ładunku, i dzięki temu powstaje ów rozkład temperatur, o którym była mowa. To też wpływ decydujący na wynik koksowania mimo wszelkie usiłowania techników posiada natura materjału poddawanego koksowaniu. Ponieważ zaś piece koksownicze przystosowane były do produkowania koksu z węgli koksowniczych, posiadających obok prężności wydymania i odporności termicznej bitumów także stosunkowo małą zawartość lotnych części, wszystko to razem sprawiało, że otrzymywany w piecach materjał odpowiadał wymaganiom stawianym koksowni przez przemysł matelurgiczny. O ile jednak korzystać chcemy z tych samych urządzeń koksowniczych celem skoksowania węgli gazowych, spiekających o wybitnie zaznaczonej własności kurczenia się materjału w okresie ogrzewania od 500° do 1100°, nic dziwnego, że materjał taki podlega pękaniu w momencie, gdy po stanie plastycznym przechodzi przez wszystkie omawiane wyżej przemiany.

Nie jesteśmy jeszcze w tej chwili całkowicie przygotowani do tego, aby móc twierdzić z całą pewnością, że odpowiednio zmieniony sposób koksowania węgli spiekających może całkowicie lub w znacznym stopniu usunąć cechy ujemne koksów z tych węgli. Technik napotyka tu na trudności, które pokonać może dopiero po wielu trudach i pracach systematycznych. Jednakże wyniki, jakie otrzymaliśmy w przypadku koksowania brykietów z węgli gazowych niespiekających i paku dają nam podstawę do wypowiedzenia przypuszczenia, że sprawa otrzymywania dobrych koksów z węgli spiekających gazowych może być z czasem pomyślnie rozwiązana.

Z rozważań powyższych wynika, że byłoby celowe oddzielić proces ogrzewania materjału do temperatury, zbliżonej do stanu plastycznego od dalszego procesu dokoksowywania półkoksu. W tym znaczeniu każde z tych stadjów koksowania wymaga innego traktowania materjału. Tak więc np., mając na myśli węgle gazowo-spiekające, należałoby prowadzić pierwsze stadjum koksowania szybko, aby usunąć niebezpieczeństwa rozkładu bituminów; przeciwnie, mając materjał już spieczony, należałoby ogrzewać go stopniowo tak, aby, podlegając kurczeniu się, nie pękał pod wpływem wewnętrznych naprężeń, jakieby w materjale powstać mogły. Oświetlając z fizyko-chemicznego punktu widzenia przemiany, zachodzące w materjale podczas koksowania, nie podobna wchodzić w rozważania, w jaki sposób należałoby wskazanie teoretyczne wcielić w życie. Nadmienić należy, że problematem tym trudnym i skomplikowanym zajmuje się od szeregu miesięcy Dział Węglowy Chemicznego Instytutu Badawczego. Czy osiągnie wynik dodatni, zależeć to będzie od wielu okoliczności. Narazie jest rzeczą ważną, że badania nad procesami, zachodzącemi podczas koksowania, otwarły nam drogę do prac technologicznych.

O jednem tylko wspomnieć nam wypada. Mówiąc o oddzielaniu dwóch procesów obróbki termicznej materjału koksowniczego nie podobna pominąć milczeniem sprawy wymiarów tych kawałków półkoksu, które w dalszem stadjum mogłyby przejść poprzez stadjum krytyczne koksowania i zamienić się wreszcie na koks, ogrzany ponad 1000°. W oświetleniu naszem sprawa ta posiada pierwszorzędne znaczenie, skoro bowiem przypisaliśmy powstawanie rys i pęknięć w znacznej mierze wpływom kurczenia się materjału w okresie dalszego ogrzewania półkoksu, nie jest rzeczą obojętną, czy materjał poddawany temu ogrzewaniu posiada wymiary wielkich brył, czy też stosunkowo małych kawałków. Praktycznie zagadnienie to rozwiązane zostało przez Dział Węglowy Chemicznego Instytutu Badawczego jedynie w odniesieniu do brykietów z węgla niespiekającego i paku. Na tej podstawie twierdzić możemy na razie jedno: prędkość ogrzewania materjału już spieczonego do temperatur coraz to wyższych dostosowana być powinna nietylko do natury materjału, ale także do wielkości kawałków półkoksu spieczonego. Im bowiem większe są poszczególne kawałki tem szkodliwiej działa nierównomierne ich ogrzewanie, tem większe powstają wewnętrzne naprężenia wskutek występujących różnic temperatur. To też w razie, gdyby się miała zmienić technika prowadzenia procesu koksowania, powstaje jednocześnie kwestja racjonalnego rozwiązania sprawy wymiarów tych brył, które mają być poddane wstępnemu spieczeniu, a następnie dokoksowywaniu.

Obok zagadnień techniki prowadzenia koksowania, zmierzających do otrzymania materjału najbardziej przydatnego do celów metalurgicznych, występuje nieodłącznie z nim związane zagadnienie jakości produktów suchej dystylacji. Oczywiście, że rozdzielenie procesu koksowania na dwa stadja pociągnąć musi bardzo dalekie zmiany w produktach suchej dystylacji. Z tem zaś związane są również trudności zbytu smoły pierwotnej, otrzymywanej wprawdzie w większej ilości, ale zawierającej znaczne ilości małowartościowej frakcji fenolowej. Przyszłość pokaże, czy całokształt zagadnień, związanych z dążnością do ulepszenia jakości koksu z węgli gazowych, spiekających może być rozwiązany w sposób, gwarantujący rentowność zmodyfikowanej przeróbki tych węgli na koks i produkty ciekłe suchej dystylacji, czy też względy ekonomiczne skłonią do poniechania wszelkich radykalnych zmian w dotychczasowem prowadzeniu procesu koksowania.

RÉSUMÉ.

La comparaison des propriétés physico-chimiques de la houille cokéfiante contenant 18 — 24% de produits volatils et de celle qui contiennent 30 — 35% conduit à la conclusion que la quantité de bitumes est suffisante dans les charbons cokéfiants à gaz, mais que ces charbons ne possèdent aucun pouvoir de gonflement. Ils sont caractérisés par une contraction de volume très considérable. La comparaison des cokes obtenus par la cokéfaction de la houille cokéfiante et agglutinante à gaz permet de conclure que ces cokes diffèrent considérablement entre eux. Ainsi les cokes obtenus par la distillation sèche de la houille contenant des quantités faibles de matières volatiles possèdent une perméabilité remarquable pour les gaz; au contraire les cokes obtenus à partir du charbon agglutinant mais à gaz ont une perméabilité de 30 a 35 fois plus petite que celle qui caractérise un bon coke métallurgique.

L'analyse de la courbe de répartition de la température dans un four à coke permet de distinguer deux zones importantes: la zone plastique, caractérisée par la température entre 300° et 550° et „la zone critique de la cokéfaction" ayant une températures entre 550° et 800°. Dans la „zone plastique" il y a deux phénomènes opposés très caractéristiques: d'une part c'est l'agglutination de la houille caractérisée par la contraction de la surface de la masse soumise à la cokéfaction, d'autre part on observe l'augmentation de la surface appelée phénomène de l'activation du charbon. Ce phénomène est d'autant plus dangereux pour la formation d'un coke résistant au point de vue mécanique, que la houille possède un faible pouvoir de gonflement. Il en résulte que les transformations qui s'effectuent dans cette zone doivent être prises en condsiération par les techniciens producteurs du coke métallurgique.

En ce qui concerne la zone critique de la cokéfaction, on constate que dans le cas de la houille agglutinante à gaz les phénomènes qui ont lieu dans cette zone sont les plus importants et les plus délicats au point de vue de la qualité du coke. En effet nous constatons dans cette zone d'une épaisseur assez restreinte une variation de la température très grande, atteignant probablement 250° ou 300°. Cette zone est limitée d'un côté par la masse plastique à demi liquide, et de l'autre par le coke déja chauffé à une température qui diffère peu de celle de la fin de la cokéfaction. Comme le volume des charbons contenant 30 à 35% de produits volatils varie considérablement dans les limites de températures indiquées, il semble que ce phénomène est la cause presque exclusive des ruptures et des cassures lesquelles diminuent considérablement la résistance mécanique du coke. L'explication proposée diffère de celle qui a été acceptée par la plupart des savants et des techniciens, qui admettent l'hypothèse que les ruptures du coke sont provoquées par les produits gazeux se dégageant en grandes quantités aux températures de 550° à 800°. L'examen de la perméabilité du coke pour les gaz conduit à la conclusion que les surpressions qui se produisent dans la masse cokéfiée ne peuvent dépasser 400 *mm Hg.*, ce qui ne peut pas provoquer les cassures et les ruptures du coke.

L'analyse des phénomènes exposés ci-dessus montre que la cokéfaction de la houille contenant de grandes quantités de matières volatiles doit être effectuée d'une manière différente que celle qui est employée actuellement dans la technique.

Pour étudier cette question on a exécuté à l'Institut Chimique de Recherches des expériences sur la cokéfaction de la houille non-cokéfiante mélangée avec du brai, en effectuant la distillation sèche de la manière indiquée par les considérations théoriques. Les résultats obtenus dans les expériences semiindustrielles sont très satisfaisants. On a obtenu un coke qui possède une résistance mécanique très bonne et une perméabilité pour les gaz égale à celle qui caractérise les meilleurs cokes métallurgiques.

O ogólnej ilości par i gazów, wydzielanych podczas termicznego rozkładu węgli kamiennych i ich odmian petrograficznych [1)]

Sur la quantité globale de vapeurs et de gaz qui se dégagent pendant la décomposition thermique de la houille et de ses modifications pétrographiques

W. ŚWIĘTOSŁAWSKI i H. BRZUSTOWSKA

Chemiczny Instytut Badawczy — Dział Węglowy

Komunikat 61

Nadeszło 3 sierpnia 1934

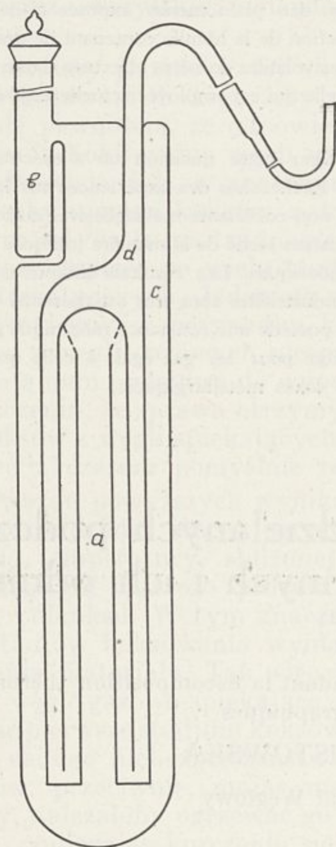
Poddając ten lub inny rodzaj węgla suchej dystylacji, zadowalamy się zazwyczaj poznaniem ilości wydzielonej smoły pogazowej, wody oraz objętości produktów gazowych. Do zagadnienia podejść można jednak i z innej strony i badać ogólną ilość produktów wydzielony przez węgiel w stanie pary. W tym przypadku nie potrzebujemy oddzielać smoły od wody, oznaczenie wykonać można stosunkowo szybko, a co najważniejsze można termiczny rozkład węgla przedstawić w postaci krzywych, wykazujących zależność pomiędzy temperaturą, a ogólną ilością par i gazów, które węgiel wydziela.

Jeżeli obok samych węgli zbadać odmiany

1) Praca zreferowana w dn. 30.V 34 na posiedzeniu Wydziału Technologicznego Akademji Nauk Technicznych w Warszawie.

petrograficzne z nich wydzielone, otrzymuje się liczby porównawcze, ciekawe przy ich wzajemnem zestawieniu.

W celu wykonania badań tego rodzaju zastosowaliśmy przyrząd V. Meyera, używany zazwyczaj do oznaczania gęstości substancyj lotnych. Musieliśmy jednakże zmodyfikować nieco naczynie pomiarowe i naczynie to umieścić w piecu elektrycznym umożliwiającym ogrzewanie do odpowiednio wysokich temperatur. Ponieważ wydzielające się pary i gazy są częściowo lżejsze, częściowo zaś cięższe od azotu, którym z reguły napełniać należy naczynie pomiarowe, musieliśmy mu nadać taki kształt, aby usunąć niebezpieczeństwo przenikania par do rurki, odprowadzającej azot do eudiometru. Na rycinie 1 podany jest przekrój naczynia pyreksowego *a*, służącego do tych oznaczeń. Jak wskazuje rysunek zbiornik *a* połączony jest z probówką *b*, zaopatrzoną w szlif i korek, w ten sposób, że pary i gazy



Rycina 1.

wydzielające się w probówce *b* muszą uprzednio przejść przez labirynt, aby się wreszcie przedostać do przestrzeni *d*, połączonej bezpośrednio zapomocą rurki odprowadzającej gaz z eudiometrem. Doświadczenie nie różni się zasadniczo w niczem od zwykłych oznaczeń, wykonywanych w przyrządzie V. Meyera. Rozpoczynamy je od tego, że przez rurkę *d* przepuszczamy czas jakiś suchy azot, aby usunąć pozostałe pary i gazy po pomiarze poprzednim, poczem zamykamy korek czekamy, aż się ustali równowaga termiczna, wreszcie umieszczamy koniec rurki *d* w krystalizatorze pod eudiometrem. W chwili, gdy się przekonamy, że azot się nie wydziela, otwieramy korek, wrzucamy ampułkę z próbką badanego węgla do probówki *b* poczem prędko zamykamy korek z powrotem. Ponieważ probówka *b* owinięta jest z zewnątrz grubym drutem miedzianym, a wewnątrz posiada masywną tulejkę (na rysunku szczegóły te pominięto) z miedzi, posiada dostateczny zapas ciepła, aby spowodować rozkład termiczny badanego paliwa. Rozkład ten obserwujemy, notując w czasie ilości azotu, wyrugowywanego przez wytworzone pary i gazy. Na podstawie tych danych sporządzić można krzywe (*v*, *t*), obrazujące kinetyczny przebieg zjawiska rozkładu. Z chwilą, gdy wytwarzanie gazów ustaje, doświadczenie uważać można za ukończone.

Na razie ograniczyliśmy się do systematycznego zbadania przebiegu rozkładu szeregu węgli możliwie różnorodnych pod względem składu i własności fizyko-chemicznych. Pozatem w przypadku dwóch węgli, pochodzących z zagłębi polskich (*K* — niespiekający gazowy, i *D* — gazowy, spiekający) wykonaliśmy odpowiednie oznaczenie dla odmian petrograficznych, które zostały z nich wydzielone mechanicznie.

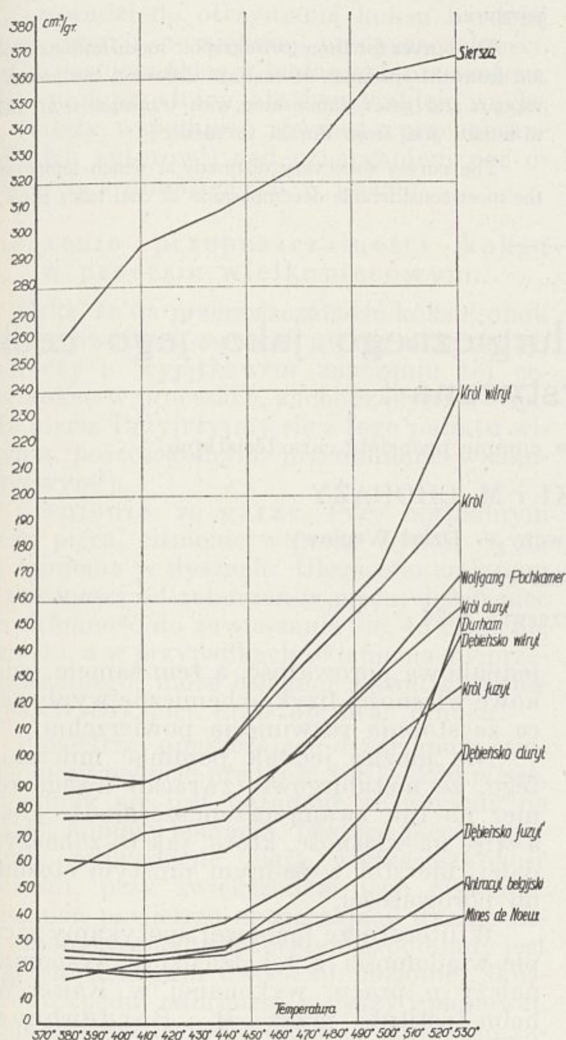
W tablicy I oraz na wykresie (rycina 2). przytoczone są wyniki pomiarów. Przedewszystkiem zanotować można fakt, że dla ośmiu węgli z ogólnej liczby 12-tu krzywe (*v*, *t*) posiadają minima. Znaczy to, że w niższej temperaturze wydziela się z węgla większa objętość par i gazów, aniżeli w temperaturach nieco wyższych. Z reguły zjawisko to występuje w obszarze temperatur niskich, a więc tam, gdzie rozkład termiczny dopiero się rozpoczyna. Zachowanie się takie charak-

TABLICA I.

Ilość cm^3 par i gazów, wydzielanych przez 1g węgla.

	Nazwa węgla	**380°**	**410°**	**440°**	**470°**	**500°**	**530°**	Zawartość lotnych części
1	Antracyt	20	20	20	24	35	53	5,27%
2	Chudy Mines de Noeux	21	18	20	21	31	40	10,56%
3	Angielski koksowniczy Durham	17	24	28	49	68	153	20,79%
4	Śląski spiekający *W* . .	57	72	77	105	133	169	—
5	Śląski niespiekający *K* .	87	91	103	135	164	198	38,60%
6	Witryt z *K*	94	91	104	140	172	239	—
7	Duryt z *K*	78	78	84	102	131	157	—
8	Fuzyt z *K*	62	60	65	82	104	127	—
9	Witryt z Śląskiego spiekającego *D*	31	30	38	54	87	146	31,87%
10	Duryt z *D*	28	26	29	41	61	103	—
11	Fuzyt z *D*	26	24	26	36	47	72	—
12	Gazowo-płomienny *S*. .	260	296	309	326	362	369	39,85%

teryzuje nietylko węgle z zagłębi polskich (od 4 do 12), ale także węgle zagraniczne (1, 2, 3), zawierające naogół znacznie mniejsze ilości części lotnych. Wyraźnie odbiega od tego węgiel gazowo-płomienny *S* (12), pochodzący z zagłębia krakowskiego. W tym przypadku ilość wydzielonych par i gazów w obszarze temperatur 370° — 530° gwałtownie i nieprzerwanie wzrasta.



Rycina 2.

Przytoczone dane pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

1) Węgiel gazowo-płomienny S (12) odbiega bardzo znacznie od wszystkich innych rodzajów nietylko pod względem ilości wytworzonych par i gazów, ale także pod względem kształtu krzywej zależności *v* od *t*.

2) Węgle (1, 2, 3), zawierające małe ilości lotnych części, nie powiększają w obrębie od 380° do 440°, a nawet do 470°, objętości wydzielonych par i gazów. Wskazuje to na odporność tych węgli na działanie wysokiej temperatury. Wyraźny ich rozkład termiczny rozpoczyna się dopiero w wyższych temperaturach.

3) Bezpośrednie porównanie węgla koksowniczego Durham (3) z gazowym spiekającym *W*, pochodzącym z zagłębia Śląskiego (4), wykazuje odrębne zachowanie się tych węgli podczas ich ogrzewania do tych samych temperatur. Tak więc, w temperaturze najwyższej ze stosowanych 530° węgle te wydzielają objętości gazów rożniące się zaledwie o 10 %, wówczas gdy w niższych temperaturach przebieg krzywych (*v*, *t*) wskazuje na to, że węgiel angielski (3) posiada bardzo znaczną odporność na działanie temperatury, wówczas gdy węgiel polski (4) wydziela już w obszarze 380° — 440° dość pokaźne ilości par i gazów.

4) Ciekawe wyniki daje porównanie krzywych gazowania węgla *K* (5) i jego odmian petrograficznych (6), (7) i (8). W obszarze niższych temperatur krzywe dla samego węgla i witrytu różnią się mało między sobą. W wyższych temperaturach krzywa gazowania witrytu przewyższa znacznie krzywą dla węgla. Natomiast krzywe charakteryzujące rozkład termiczny durytu i fuzytu leżą znacznie niżej od krzywej dla witrytu, przyczem fuzyt wydziela we wszystkich temperaturach najmniejsze objętości par i gazów.

5) Odmiany petrograficzne węgla gazowego spiekającego *D* (9), (10) i (11) posiadają te same własności, co i odmiany węgla niespiekającego *K* z tą tylko różnicą, że ogólne objętości wydzielanych par i gazów są we wszystkich przypadkach znacznie niższe, niż w przypadku węgla *K*.

Należy zaznaczyć, że węgiel oddaje swą wilgoć i znaczne ilości wody zaadsorbowanej i zaabsorbowanej w temperaturze 380°. Dlatego też różnica objętości $v_{530} — v_{380}$ odpowiada objętości gazów, pary wodnej i pary produktów smołowych wydzielonych podczas półkoksowania węgla. Aby móc zdać sobie sprawę z ilościowego stosunku poszczególnych substancyj należałoby zbadać szczegółowo skład produktów rozkładu. Na razie badań tych nie wykonywaliśmy, dlatego też brak nam również danych do obliczenia średniej gęstości par smoły pierwotnej.

Zestawienie wyników.

1. Zastosowano metodę V. Meyera, używaną do badania gęstości substancyj lotnych, do oznaczania łącznej objętości par i gazów, wydzielonych podczas termicznego rozkładu różnego rodzaju węgli kamiennych i ich odmian petrograficznych.

2. Poznano kształt krzywych, wyrażających zależność ogólnej objętości par i gazów od temperatury termicznego rozkładu węgla; zbadano przytem obszar temperatur od 380 do 530°.

3. Stwierdzono w ośmiu przypadkach na

dwanaście zbadanych, że krzywe (v, t) posiadają minimum w obszarze niższych temperatur, w których rozkład termiczny węgli dopiero się zaczyna.

SUMMARY.

V. Meyer's method for determining the vapour density of volatile substances has been applied to the determination of the total amount of vapours and gases evolved by the thermal decomposition of different kinds of coal and their petrographic modifications. For this purpose a somewhat modified Meyer apparatus is placed in an electric oven. During each experiment a certain constant temperature is maintained. The evolution of vapours and gases has been observed at different temperatures from 300° to 530° C.

The following kinds of coal have been investigated: anthracite, non-bituminous coal, caking and non-caking coals and gas-flaming coal.

The curves (volume, time) thus obtained allow the gasification process to be followed with rise in temperature. It was observed that at the begining of the process of decomposition of coal the volume of vapours and gases evolved is often greater than that obtained at somewhat higher temperatures. This shows that the decomposition process is often influenced by some accidental factors which can lead to the formation of different products. At higher temperatures this phenomenon was not observed, the volume of evolved vapours and gases increasing with increasing temperature.

The curves for three petrographic modifications separated from the specimen of coal are different, the volume of vapours and gases diminishing with transition from vitrain to durain and from durain to fusain.

The curves show very distinctly at which temperature the most considerable decomposition of coal takes place.

Przepuszczalność koksu metalurgicznego jako jego cecha charakterystyczna [1)]

Perméabilité du coke métallurgique comme propriété caractéristique

W. ŚWIĘTOSŁAWSKI i M. CHORĄŻY

Chemiczny Instytut Badawczy — Dział Węglowy

Komunikat 62

Nadeszło 26 czerwca 1934

Koks stanowi materjał, posiadający pierwszorzędne znaczenie w procesie wielkopiecowym, nic więc dziwnego, że stałe doskonalenie metod badania jego własności fizykochemicznych oraz usiłowanie dokładnego poznania roli, jaką te lub inne właściwości mogą odegrać w procesie wytwarzania żeliwa, nie przestaje interesować zarówno producentów koksu, jak też metalurgów, jako głównych jego konsumentów. W wielu przypadkach staramy się o wytworzenie w pracowni przybliżonych warunków procesu wielkopiecowego, aby tą drogą otrzymać wyniki, rzucające światło na złożone przemiany, zachodzące w piecu. Dążymy, rzecz prosta, w tych usiłowaniach do podniesienia sprawności jego działania.

Dotychczas dokonano wiele prac nad poznaniem natury koksu hutniczego, przyczem dawniej zajmowano się głównie badaniami chemicznemi tego materjału, obecnie zaś zwraca się coraz to więcej uwagi na rozmaite cechy fizykochemiczne, często w badaniach dawnych pomijane lub traktowane nazbyt schematycznie.

Tak więc zwracano zawsze wiele uwagi na t. zw. porowatość koksu, jednakże rozumiano przez to, że dwa koksy posiadające jednakowy ciężar pozorny i rzeczywisty posiadają jednakową porowatość, a tem samem jednakowe własności fizyko-chemiczne wypływające ze stopnia rozwinięcia powierzchni.

Nie można jednak pominąć milczeniem tego, że metalurgowie zwracali uwagę również na tak zwaną przepuszczalność koksu, a więc na własność, która, jak to zobaczymy dalej, nie stoi w żadnym prostym stosunku do porowatości.

W literaturze fachowej spotykamy szczupłe wiadomości z tej dziedziny. Wspomnieć należy o pracy, wykonanej w Kaiser-Wilhelm-Institut przez P. Bardenheuera i Thanheisera[2)]. Autorzy ci pierwsi ustalili nazwę: gasdurchlässigkeit — przepuszczalność. Badania swe przeprowadzili, posługując się metodą i aparatem Wüsta i Rittena[3)], używanym przez tych autorów do badania przepuszczalności rud.

Autorzy zbadali dużą ilość węgli drzewnych i koksów, otrzymanych w zmiennych warunkach fizycznych koksowania, jednakże tylko z jednego typu węgla. Obok przepuszczalności określali oni również porowatość, zawartość popiołu w koksie, jego wytrzy-

---

[1)] W pracach doświadczalnych brał udział p. Obojski.
[2)] P. Bardenheuer i S. Thanheiser. Stahl u. Eisen 43,, 1542 (1923).
[3)] F. Wüst i P. Ritten. Stahl u. Eisen 43, 1540, (1923).

małość na ciśnienie i palność, starając się znaleźć związek między temi własnościami.

Opierając się na powyższych badaniach A. Killing[4]) zbadał specjalnie przepuszczalność koksu wielkopiecowego, przyczem zwrócił szczególną uwagę na zależność między przepuszczalnością koksu, a wielkością ziaren węgla, z którego ten koks został otrzymany. Doszedł przytem do wniosku, że większe rozdrobnienie węgla, stanowiącego ładunek pieca, prowadzi do otrzymania koksu bardziej porowatego i o większej przepuszczalności. Autor posługiwał się w badaniach nie azotem, jak jego poprzednicy, ale dwutlenkiem węgla.

Należy wspomnieć również o pracach angielskich autorów[5]) nad oznaczaniem por otwartych i zamkniętych w koksie.

Znaczenie przepuszczalności koksu w procesie wielkopiecowym.

Fakt, że na przepuszczalność koksu, obok jego porowatości, zwracali uwagę metalurdzy, świadczy o wyjątkowem znaczeniu tej cechy koksu w procesach, zachodzących w wielkim piecu. Przyjrzyjmy się z tego punktu widzenia poszczególnym przemianom wielkopiecowym[6]).

Ciśnienie w garze. Przy normalnym biegu pieca, ciśnienie w garze wynosi $\frac{1}{3}$ do $\frac{2}{3}$ ciśnienia w dyszach. Ulega ono zmianom w zależności od zaburzeń w piecu: jeżeli piec ma skłonność do zawieszania się, to ciśnienie wzrasta, a w przypadkach sklepienia nieprzepuszczalnego, może osiągnąć nawet ciśnienie dysz. Wtedy piec przestaje brać dmuch.

Powietrze, opuszczające dysze, może osiągnąć przy wylocie prędkość 150 — 250 *m/sek*, co jednak nie jest pożądane ze względu na kształt komory spalania. Dlatego piece racjonalnie prowadzone mają wielką szybkość dmuchu, przy zwiększonem jego ciśnieniu. Strumień powietrza opuszczający dyszę, ulega adiabatycznemu rozprężeniu, poddany jest przytem działaniu dwóch sił: poziomej, skutkiem rozpędu, nabranego w dyszy i pionowej, skutkiem naturalnego ciągu. Porusza się zatem po wypadkowej, uzależnionej każdorazowo od obu tych czynników. Spotyka na swej drodze kawałki koksu, rozbija się na mniejsze strugi, wciąż zmieniając przytem kierunek. Do środka dochodzi już niewielka ilość gazów, gdyż większość została zahamowana w swym pędzie i skierowana ku górze.

Czynnikiem, utrzymującym ciśnienie gazów w garze, jest przedewszystkiem opór, na jaki natrafiają uchodzące gazy w spadkach i szybie. Pozatem objętość gazów wzrasta skutkiem podniesienia temperatury w pierwszej fazie spalania, oraz przy przejściu CO_2 na CO, co także, chociaż w mniejszym stopniu, wpływa na utrzymanie ciśnienia.

Gazy w tej części pieca, znajdując się w obszarze ciastowatej masy, szukają dróg najmniejszego oporu i skierowują się do tych kanałów, na które zdołają natrafić. Im mniejszy jest opór dla przepływu gazów w danym kanale, tem więcej gazów przezeń przepłynie, tem większy będzie dopływ ciepła, ale dzięki wysokiej temperaturze ciastowata masa tworząca ścianki kanału, staje się bardziej płynna, co ze swej strony powoduje zapadanie się kanału. Gazy zmuszone są wówczas szukać innego ujścia, przez nowy kanał, który też z czasem ulegnie zapadnięciu. Dzięki tym zjawiskom reguluje się samoczynnie ilość przepływających gazów w różnych miejscach danego przekroju pieca. Sprzyja to oczywiście samorzutnemu wyrównywaniu temperatur, a więc mniej więcej jednakowemu topnieniu materjału, zawartego w tej części wielkiego pieca.

Zaznaczyć jednak należy, że gazy mogą przechodzić nietylko przez kanały, utworzone przez bryły materjału, zalegającego piec. Dzięki istnieniu stałego spadku ciśnienia gazów w kierunku pionowym od dołu do góry, pieca, wytwarzają się warunki, przenikania gazów przez kanaliki wewnętrzne każdego oddzielnego kawałka koksu. Ilość gazu przepływającego przez taki kawałek zależy nietylko od spadku ciśnienia, i wielkości bryły, ale od indywidualnej zdolności danej bryły koksu przepuszczania przez siebie gazów. Oczywiście przepuszczalność koksu dla gazów odgrywa wybitną rolę, przyśpieszając wydatnie procesy, zachodzące w tej strefie wielkiego pieca. Dzięki bowiem dobrej przepuszczalności koksu prędkość reagowania koksu z gazami wydatnie się podnosi.

Wpływ dodatni powodować też musi przepuszczalność koksu w szybie wielkiego pieca. Aczkolwiek bowiem główna masa gazów przepływać musi przez kanały pomiędzy poszczególnemi bryłami rudy i koksu, mimo to pewien udział posiadać muszą również kanaliki, wykształcone w koksie. Dzięki nim materjał ten łatwiej się ogrzewa i oddaje swe ciepło kawałkom rudy. Wpływać to musi dodatnio na bieg tej części pieca, oddziaływując nietylko na wyrównywanie temperatur, ale też ciśnienia w różnych częściach pieca wówczas nawet, gdy się w nim potworzą kanały-kominy, szkodliwie oddziaływające na bieg pieca.

Jak widać z rozważań poprzednich dobra przepuszczalność koksu wywierać może tylko wpływ dodatni na przebieg przemian, zachodzących w wielkim piecu. Ułatwiony i możli-

---

[4]) A. Killing Stahl u. Eisen 51, 901, (1931).

[5]) R. G. David i R. A. Klott. Fuel, 11, 382 (1933) oraz Coke for Blaste Furnaces. London (1930) str. 68.

[6]) Wł. Kuczewski, Hutnik, 3, 93, (1929). Krukowski, Przegląd Górniczo-Hutniczy, 21 — 22, (1928).

wie jednostajny bieg gazów redukujących i docieranie go do wnętrza paliwa są to kardynalne warunki prawidłowego biegu odtleniania rudy w różnych stadjach redukcji.

W Dziale Węglowym Chemicznego Instytutu Badawczego przeprowadzamy od kilku lat systematyczne badania nad własnościami węgli stosowanych do koksownictwa oraz nad własnościami koksów.

Podczas tych badań zwróciliśmy uwagę na fakt, że koksy, otrzymywane z różnych rodzajów węgli spiekających, różnią się dość znacznie pod względem zdolności przepuszczania przez siebie różnych gazów. Rozumiejąc praktyczne znaczenie tych różnic w strukturze koksów, opracowaliśmy odpowiednią metodę badania, starając się scharakteryzować koksy z węgli krajowych w porównaniu z koksami, otrzymanemi z węgli koksowniczych z Zagłębi Zachodnio-Europejskich.

Metoda badań.

Przepuszczalność koksów charakteryzować będziemy liczbą, wskazującą, jaką ilość centymetrów sześciennych gazu (0°C i 760 *mm Hg*), przepływa w ciągu jednej minuty przez kostkę koksu o długości 1 *cm* i o przekroju 1 cm^2, przy różnicy ciśnień, wynoszącej 1 *mm Hg*. Mając zatem płytkę lub walec, wykrojony z koksu o długości *h cm* i przekroju S cm^2 oraz różnicę ciśnień po obu stronach płytki p *mm Hg*, przepuszczalność koksu A wyrazimy liczbowo zapomocą równania:

$$A = \frac{V_0 \cdot h}{S \cdot T \cdot \Delta p},$$

gdzie V oznacza objętość (0° i 760 *mm Hg*) gazu, która przeszła przez płytkę w czasie T sekund. Ponieważ:

$$V_0 = \frac{pv}{(1+\alpha t)\,p_0},$$

gdzie p i v oznaczają zmierzone ciśnienie i objętość gazu w temperaturze pokojowej t, mamy zatem:

$$A = \frac{pvh}{ST \cdot p(1+\alpha t)\,p_0}.$$

Najczęściej wykonywaliśmy doświadczenia z kawałkami koksu, wykrojonemi w postaci walca, oznaczając średnicę tego walca przez D, mamy:

$$S = \frac{\pi D^2}{4},$$

pozatem objętość gazu V, mierzymy, notując ciśnienie atmosferyczne P_a *mm Hg* oraz nadwyżkę a słupa wodnego, pod którem gaz znajduje się w gazomierzu b. Mamy więc:

$$p = P_a + \frac{a}{13{,}6} - H,$$

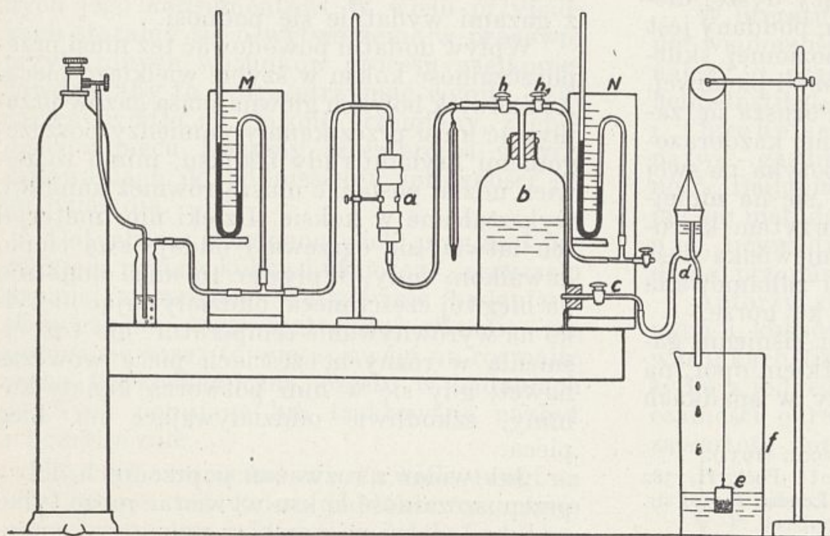
gdzie H oznacza poprawkę na prężność pary wodnej w t. Stąd otrzymujemy ostatecznie:

$$A = 13728\,\frac{\left(P_a = \frac{a}{13{,}6} - H\right) . h . V}{(t+273)\,D^2 . T\,\Delta p} \qquad (1)$$

W wielu przypadkach, gdy chodzi o serję pomiarów, wykonanych z jednakową nadwyżką ciśnienia Δp, oraz z walcami koksu o jednakowej długości h, dogodnie jest podawać nie wartość A, ale $A\Delta p$. Iloczyn $A\Delta p$ lub A_{Hg} zwać będziemy przepuszczalnością właściwą koksu przy Δp *mm Hg*. Tak więc np. A_{40} oznaczać będzie przepuszczalność właściwą koksu przy 40 *mm* słupa rtęci.

Opis aparatury. Na rycinie 1 przedstawiony jest schemat ogólny przyrządu do oznaczania przepuszczalności gazu. Jak widać z rysunku, gaz (azot lub powietrze) z butli przechodzi przez płóczkę z wodą i pod nadciśnieniem, oznaczanem zapomocą manometru M wchodzi do rury gumowej szerokiej, bezpośrednio połączonej z kawałkiem koksu, którego przepuszczalność chcemy badać.

Koks badany ma kształt walca prostego o średnicy mniej więcej 20 *mm* a długości 60 *mm* (rycina 2). Powierzchnia boczna jest pokryta cienką warstwą piceiny, która sprawia, że gaz może przejść przez koks jedynie w kierunku osi walca. Po wyjściu z koksu gaz wchodzi do butli b, gdzie się gromadzi. Aby wypływ gazu uczynić jak najbardziej zbliżonym do wypływu w atmosferę dodane jest urządzenie odpływu wody z butli b. Zasady działania



Rycina 1.

tego urządzenia wskazuje rycina 1. Mianowicie, jeżeli wypływ gazu jest niewielki oraz, jeżeli przekroje butli *b* i naczynia *d* jednakowe, to przy otwartym kurku *C* ilość zebranego gazu w *d* równa się ilości wody, która wypłynęła przez *C*. Przy większym przepływie notujemy małe nadciśnienie *a* w naczyniu *d*, które oznaczamy zapomocą manometru N. Przy butli znajduje się termometr, który daje możność pomiaru temperatury otoczenia, a więc i gazu.

W doświadczeniach tych możemy pominąć błędy, wynikające z nieuwzględnienia efektu Joule'a-Thompsona.



Rycina 2.

Zależność między ciśnieniem gazu i przepływającą objętością.

Aby bliżej poznać charakter przepływu przez porowate ścianki koksu, przeprowadzono wstępne badania nad zależnością między ciśnieniem, a objętością wypływającego gazu i naturą gazu.

Aczkolwiek badania te były wykonane dla celów technicznych, a więc nie były prowadzone w warunkach, gwarantujących niezmienność temperatury wychodzących i wchodzących gazów, mimo to daje się stwierdzić, że do zasadniczego procesu przepływu gazu przez wązkie kanaliki i pory koksu dołączają się procesy wtórne. Dzięki tym procesom ani zależność prędkości przepływu nie jest wprost proporcjonalna do nadciśnienia, ani też prędkość przepływu dla różnych gazów nie może być obliczona na podstawie rozważań teoretycznych, opartych na prawie prędkości wypływu gazów przez wązkie otwory (prawo Grahama).

Niżej przytaczamy tablicę I, charakteryzującą przepuszczalność jednego ze zbadanych przez nas koksów westfalskich.

Wyniki pomiarów.

Na opisanym wyżej aparacie wykonano w pierwszym rzędzie szereg pomiarów porównawczych przepuszczalności koksów górnośląskich oraz koksów z Zagłębi: Ruhr, Mines de Noeux i Karwińskiego.

Podana niżej tablica II zawiera prócz danych charakteryzujących koksy, jak popiół, wilgoć, porowatość i palność oznaczaną metodą Hoffmanna, także liczby, odpowiadające przepuszczalności tych koksów dla azotu. We wszystkich pomiarach utrzymywano stałe nadciśnienie gazu, wynoszące 40 *mm* słupa *Hg*

Przytoczone dane wykazują, że przepuszczalność koksu jest charakterystyczną cechą, związaną najwidoczniej z właściwościami tego węgla spiekającego, z którego dany koks został otrzymany. Mimo więc, że przepuszczalność koksu zależy w dużym stopniu od tego, z którego miejsca pobrano próbkę, że często w jednej bryle koksu znaleźć można części, posiadające dwu-lub nawet trójkrotnie większą przepuszczalność od pozostałej reszty, stwierdzić można, że przepuszczalność koksów, otrzymanych z węgla spiekającego gazowego jest wielokrotnie mniejsza od przepuszczalności koksów, otrzymanych z węgli koksowniczych.

TABLICA I.
Przepuszczalność koksu westfalskiego II.

Nadciśnienie *p* w *mm* słupa wody	Liczba cm^3 gazu przechodzącego przez 1 cm^2 koksu na *min*			
	N_2		H_2	
	$A.(\Delta p)$	A	$A.(\Delta p)$	A
40	9,0	0,225	14,2	0,353
60	13,7	0,228	20,9	0,348
80	18,0	0,225	27,5	0,344
100	22,1	0,221	34,4	0,344
120	26,3	0,219	41,2	0,344
140	31,0	0,222	48,4	0,346
160	36,2	0,226	55,0	0,344
180	39,5	0,220	61,2	0,341
272 = 20 *mm Hg*	58,4	0,215	95,8	0,353
408 = 30 *mm Hg*	85,6	0,210	144,1	0,353
544 = 40 *mm Hg*	115,0	0,211	193,0	0,354

TABLICA II.

Nr.	Rodzaj koksu	Popiół w %	Porowatość met. Thörnera[7]	Palność met. Hoffmanna[8]	Przepuszczalność met. Ch. I. B.
1	Górnośląski I . . .	11,4	35,4	37 *mg*	2,3
2	,, II . . .	12,2	39,2	—	10,7
3	,, III . . .	8,92	37,5	49	3,5
4	,, IV . . .	8,97	41,3	—	8,9
5	,, V . . .	9,36	40,2	—	6,7
6	Westfalski I . . .	11,6	48,9	40	285
7	,, II . . .	10,9	45,84	—	85
8	Mines de Noeux . .	9,7	52,2	—	299
9	Karwiński	—	45,0	60	187

7) Thörner Simmersbach Kohlchemie str. 294.
8) Hoffman Feuerungstechnik, (1930).

Tak więc, gdy koksy, otrzymywane z węgli górnośląskich, a więc z węgli typowych gazowo-spiekających, wykazują przepuszczalności wahające się w granicach od 2,3 do 10,7, przepuszczalność koksu z węgla westfalskie-

go lub z Mines de Noeux charakteryzuje się liczbami, wahającemi się w granicach 85—298.

Stwierdzenie tego faktu rzuca pewne światło zarówno na sam proces tworzenia się koksu w związku z łatwiejszą możliwością wyjścia tworzących się przytem gazów, jak również i na zachowanie się koksu w samym procesie wielkopiecowym, jak to było omówione w pierwszej części niniejszego artykułu.

Z rozważań omówionych we wstępie niniejszego artykułu widzimy, jak dalece różnić się może zachowanie się koksu, otrzymanego z węgli gazowych spiekających, w porównaniu z zachowaniem się koksu z węgli koksowniczych właściwych. Odgrywa tu rolę nietylko nieznaczna wytrzymałość mechaniczna koksu z węgli gazowych spiekających, ale też mała przepuszczalność.

Wspominaliśmy już wyżej o tem, że przepuszczalność koksu zmienia się w zależności od miejsca pobrania próby. Aby wyjaśnić granice, w jakich może się wahać przepuszczalność koksu w zależności od tego czynnika, wykonano szereg pomiarów używając do tego celu koksu westfalskiego, Mines de Noeux i Górnośląskiego. W tym celu pobrano próby z miejsc, przylegających do ścian, oraz położonych w środku pieca. W przytoczonej tablicy podane są wyniki pomiarów.

TABLICA III.

Rodzaj koksu	Przepuszczalność	
	w pobliżu ścian pieca	ze środka pieca
Mines de Noeux . . .	932	243
Westfalski	496	90
Górnośląski	42,7	10,7

Jak wskazuje tablica III we wszystkich przypadkach przepuszczalności kawałka koksu od strony ścian pieca są znacznie wyższe, niż wykrojonego z tej jego części, która się znajdowała w środku pieca.

Wpływ ten zaznacza się równie wyraźnie w przypadku węgli gazowych spiekających. Przyczyna tego zjawiska powinna być w przyszłości szczegółowo zbadana; przypuszczać można, że jest ono związane z prężnością wydymania węgli w okresie plastycznym. Istotnie, jeżeli węgiel, znajdujący się w pobliżu ścian pieca, przechodzi prędko przez stan plastyczny, wówczas łatwiej tworzyć się mogą kanaliki, łączące pomiędzy sobą poszczególne pory. W głębszych warstwach pieca węgiel przechodzi przez stan plastyczny wolniej, a więc w tych warunkach węgiel traci na swej prężności wydymania, co wpływa na zanik ogólnej liczby kanalików, lub ich przekroju.

Zgadzałoby się to z faktami o tyle, że, jak to stwierdziliśmy, węgle gazowe spiekające są pozbawione prężności wydymania i jednocześnie z tem tworzą koks o małej przepuszczalności dla gazów.

Badania prowadzone obecnie w Chemicznym Instytucie Badawczym, mają na celu wyjaśnić, czy na przepuszczalność danego koksu można wpłynąć przez zmianę warunków fizycznych koksowania, bądź też przez stosowanie odpowiednich mieszanek koksujących.

O ile ta kwestja nie została jeszcze należycie oświetlona w przypadku koksowania węgli spiekających, o tyle jesteśmy w stanie produkować t. zw. koks hutniczy o wysokiej przepuszczalności z koksowanych węgli niekoksujących sprasowanych uprzednio z pewną ilością paku na brykiet.

Wyniki tych badań omówione będą w innej pracy[9]). Ograniczamy się jedynie do przytoczenia kilku liczb, charakteryzujących przepuszczalność koksów, otrzymanych z różnych substancyj palnych, a więc: 1) koksu z węgli niekoksujących i paku, otrzymanego metodą Ch. I. B. 2) koksu z brykietów z półkoksu torfowego i paku, 3) koksu z brykietów z torfu, 4) koksu z torfu nieprasowanego, 5) węgla drzewnego z olchy.

TABLICA IV.

Rodzaj materjału	Temperatura koksowania	Przepuszczalność
Koks syntetyczny (met. Ch. I. B.) z węgli niespiekających	1000°	310,0
Koks z brykietów otrzymanych z półkoksu torfowego i paku	600°	10,05
Koks z brykietów torfowych	1000°	70,37
Koks z torfu nieprasowanego	700°	1442,0
Węgiel drzewny z olchy .	ok. 400°	550

Zestawienie wyników.

1. Opierając się na założeniu, że dobra przepuszczalność koksu dla gazów polepsza warunki pracy wielkiego pieca, zbadano przepuszczalność koksów, otrzymywanych z różnych węgli spiekających.

2. Stwierdzono, że koksy z węgli koksujących, jak np. z Zagłębia Mines de Noeux lub Ruhr posiadają kilkadziesiąt razy większą przepuszczalność, aniżeli węgle gazowe-spiekające.

3. Przepuszczalność koksów zależy od miejsca w piecu, w którem się materjał koksowany znajdował. Przepuszczalność więk-

[9]) W. Świętosławski i M. Chorąży. Z badań nad otrzymywaniem półkoksu i koksu z węgli niespiekających.

szą posiadają warstwy położone bliżej ścian pieca, mniejszą zaś oddalone od ścian.

4. Podano pozatem tablicę, zawierającą wartości na przepuszczalność: 1) koksu z brykietów, otrzymanych z węgli niespiekających i paku; 2) koksu z torfu prasowanego z pakiem; 3) koksu z torfu nieprasowanego oraz 4) węgla drzewnego z olchy.

SUMMARY.

1. The permeability to gases of coke obtained from various caking coals has been studied in connexion with the view that high permeability facilitates work with the blast furnace.

2. It was found that cokes from coking coals, as, for example, from the Mines de Noeux or Ruhr basins, are more than twenty-five times as permeable as are cokes from caking gas-coals.

3. The permeability of the coke varies with the pa r of the oven from which the sample was taken, and diminishes with distance from the walls of the oven.

4. A table is given, for comparison, which contains the values found for permeability of: 1) coke prepared from briquettes made from non-caking coal and pitch; 2) coke from peat pressed with pitch; 3) unpressed coke, and 4) alder-charcoal.

Z badań nad otrzymywaniem półkoksu i koksu z węgli niespiekających. I

Études sur la fabrication du coke et du semicoke avec de la houille non-cocéfiante. I

Prof. W. ŚWIĘTOSŁAWSKI i Dr. Inż. M. CHORĄŻY

Chemiczny Instytut Badawczy — Dział Węglowy

Komunikat 63

Nadeszło 26 czerwca 1934

Kilkunastoletnie prace w szeregu państw europejskich, a przedewszystkiem w Anglji i Niemczech nad procesem półkoksowania, mimo ogromnego nakładu kapitałów, nie przyniosły spodziewanych wyników w znaczeniu otrzymania instalacji, której prowadzenie wytrzymałoby kalkulację ekonomiczną. Przeważnie jako produkt końcowy miano na myśli w tych czasach miał półkoksowy. Jedyne praktyczne zastosowanie miały półkoksownie typu Salerni w zagłębiu Saary i Abder-Haldena, z których półkoks był natychmiast używany do polepszenia jakości koksu, otrzymywanego z węgli o dużej zawartości lotnych części.

Dopiero z chwilą, kiedy zaczęto otrzymywać półkoks w postaci twardych kawałków (metody Coalite, Illingworth, Fuel Research i Bruay), a materjał ten znalazł duże zastosowanie do celów centralnego ogrzewania, zaczyna się szybki rozwój tej nowej gałęzi przemysłu węglowego.

Opracowano również metody, które umożliwiły zużytkowanie nawet najgorszych paliw, np. miału węgla niekoksującego przez brykietowanie go z pakiem i następnie koksowanie w odpowiednio do tego celu przystosowanych urządzeniach. Istnieje cały szereg tego rodzaju instalacyj na terenie Belgji, Francji, Włoch, a kilkuletnie doświadczenie wykazało rentowność nowego sposobu przeróbki paliwa. Zakłady te produkują półkoks w kawałkach pod rozmaitemi nazwami jak Crealite, Carbonit, Syntracyt, Anthralux i t. p.

Materjał, otrzymywany w tych procesach z powodu licznych zalet, jak bezdymność, łatwa palność i jednorodność formy, znajduje w pewnych państwach duży popyt do celów centralnego ogrzewania mimo stosunkowo wysokich cen, przekraczających cenę dobrego koksu hutniczego, np. za brykiety Pieretsa we Francji 96 zł. za tonnę, w Belgji 62 zł./*t*, w Anglji coalite 58 sh 4 d.

Zarys dotychczasowych badań.

Jak wiadomo kwestja otrzymywania paliwa bezdymnego, łatwo palnego o jednolitym kształcie zajmowała wiele umysłów, a pierwsze początki otrzymywania półkoksu z brykietów węglowych datują się z czasów dość odległych. Należy tutaj wspomnieć o procesie „La Compagnie de Flines les Rache" we Francji z roku 1905, który polegał na otrzymywaniu półkoksu z miału węgla antracytowego, brykietowego z pakiem w piecach zbliżonych do typu pieców koksowniczych. Oczywiście w ówczesnym stanie pieców koksowniczych proces nie mógł wytrzymać kalkulacji technicznej.

Z prac francuskich należy wymienić dalej patent[1]) zgłoszony w 1919 r., opisujący proces dystylacji brykietów w niskiej temperaturze przez ogrzewanie ich bezpośrednio gazami w cyklu zamkniętym. Podobny system

[1]) Pat. franc. 501 962 „Procédé et dispositif pour la carbonisation des combustibles solides dans un courant gazeux parcourant un cykle fermé".

[2]) H. Dupuy. Chaleur & industrie 7. 183-186 (1926).

publikuje p. M. Dupuy[2]) w r. 1926. „Societé des Combustibles purifiés à Lapugnoy"[3]) półkoksuje brykiety otrzymane z węgla z dodatkiem 18 — 20 % oleju antracenowego.

Systematyczne badania nad półkoksowaniem brykietów w piecu komorowym i tunelowym przeprowadził P. Weiss[4]), który badał zależność wytrzymałości mechanicznej brykietów oraz ich gęstości pozornej od całego szeregu takich czynników, jak wpływ sposobu ogrzewania, ilości paku, ciśnienia, użytego przy brykietowaniu, wielkości ziarna węglowego. Badania te przeprowadził dla całej skali węgli od lignitów do antracytu.

Z angielskich prac należy wymienić system „Midland Coal Products Lim"[5]), który polega na brykietowaniu mieszaniny węgla płomiennego niekoksującego z 30 %-wym dodatkiem węgla tłustego z dodatkiem paku lub też bez paku i poddaniu tak otrzymanych brykietów koksowaniu w pionowych piecach retortowych w sposób ciągły. Do wnętrza retorty dopuszcza się powietrze w ilości około 710 m^3/t z dodatkiem pary wodnej.

Według „Pure Coal Brikette"[6]) koksuje się w temperaturze 950° brykiety, otrzymane bez lepiszcza pod znacznem ciśnieniem (1250 — 1500 *atm*).

Charles Hovard Smith[7]) otrzymuje bezdymne paliwo z węgla w ten sposób, że naprzód węgiel częściowo odgazowuje z pakiem, a otrzymane brykiety ogrzewa do temperatury 700 — 1000°.

Z nowszych systemów należałoby wymienić piece Hardy[8]) i Chabot, a przedewszystkiem sposób otrzymywania sztucznego koksu opracowany przez J. Pietersa[9]). Według tego systemu wychodzący z pieca półkoks w formie miału brykietuje się z pakiem z węgla kamiennego, względnie brunatnego i powtórnie dystyluje już w formie brykietów, zasypanych świeżem miałem węglowym. Koszt dwukrotnej dystylacji kompensuje zdaniem konstruktora konstrukcja pieca o dużej ekonomji cieplnej. Nie wchodząc w szczegóły konstrukcyjne pieców J. Pietersa, które były opisane również w literaturze technicznej polskiej[10]), należy zaznaczyć, że istnieje już kilka technicznych instalacyj Pietersa w krajach Europy Zachodniej, a materjał uzyskany cieszy się powodzeniem, stosowany w piecach centralnego ogrzewania oraz jako opał domowy. Pieters przerabia również brykiety z torfu i lignitów.

Podany zarys literatury nie wyczerpuje wszystkich metod uszlachetniania paliw i urządzeń dystylacyjnych brykietów węglowych, stosowanych w czasach ostatnich. Istnieje zresztą już obszerna bibljografja traktująca o tym przedmiocie, łącznie z całym problemem półkoksowania[11]). Ostatnio ukazały się publikacje Ch. Berthelot[12, 13]), opisując postępy lat ostatnich w tej dziedzinie.

Badania podjęte przez Dział Węglowy Chemicznego Instytutu Badawczego nad otrzymywaniem koksu z materjału niespiekającego miały na celu opracowanie metody, którаby mogła mieć w warunkach polskich znaczenie praktyczne.

Do wyrobu dobrego koksu hutniczego nadają się, jak wiadomo, tylko pewne gatunki węgli kamiennych, których zawartość lotnych części waha się w granicach od 20 — 27 rzadko zaś do 30 %. Węgle gazowe spiekające, używane u nas w Zagłębiu Górnośląskiem, zastępują tylko właściwy materjał koksowniczy, dzięki posiadaniu zdolności spiekania, przy całym jednak szeregu poważnych braków. Jednakowoż i tych węgli posiadamy w Zagłębiu około 7 % na ogólnie wydobywaną ilość, przyczem są one przeważnie rozsiane na granicy Górnego Śląska. Resztę stanowią węgle słabo lub wogóle niespiekające. Stąd też uważaliśmy za celowe podjęcie prac nad możliwością rozszerzenia skali węgli używanych dotychczas w koksownictwie przez zużytkowanie również węgli zupełnie niespiekających.

Badania wstępne, przeprowadzone w Chemicznym Instytucie Badawczym, nad węglami polskiemi wykazały, że sposoby otrzymywania tego koksu, podawane w patentach zagranicznych nie odpowiadały w całości charakterowi naszych węgli, lub celowi, któremu miał służyć koks z nich otrzymywany. Podjęto więc systematyczne prace, w których wyniku znaleziono metodę prowadzenia procesu, pozwalającą z jednej strony otrzymać z naszych węgli dobry materjał półkoksu, z drugiej strony przerobić ten półkoks w dalszym ciągu na koks metalurgiczny[14]).

Metoda Chemicznego Instytutu Badawczego otrzymywania sztucznego koksu z węgli niespiekających i paku polega w najogólniej-

---

[3]) W. Leauté. Compt. rend. Août (1927).
[4]) P. Weiss. Chimie & industrie, **19**, 195—204, (1928).
[5]) Publication of the Departement of Scientific and Industrial Research, London 1925.
[6]) R. V. Sutcliffe; Glückauf, **60**, 31, 91, (1924).
[7]) Charles Hovard Smith, Pat. niem. 388 916.
[8]) H. Hardy. Le Charbon Globulaire. Congrés International des Mines VI Section Liege (1930).
[9]) J. Piertes. Progrès à réaliser dans la fabrication du coke metallurgique. Congres des Mines VI Section Liége, (1930).
[10]) J. Dubois. Przemysł Chem. **16**, 9 — 10, 109, (1932).
[11]) A. Thau, Die Schwelung von Braun- und Steinkohle. Halle (1927).
[12]) Ch. Berthelot, Les méthodes modernes de carbonisation à basse température et la préparation d'anthracite artificiel. Chimie & industrie, **29**, 18—44, (1933).
[13]) La technique Moderne, **21**, (1929). R. Courau et H. Besson, Distillation des combustibles à basse température, Paris, 121, (1928).
[14]) Sposób Chemicznego Instytutu Badawczego; przedłożony został do ochrony patentowej.

szych zarysach na otrzymaniu brykietów z mieszaniny węgla słabo spiekającego lub niespiekającego lub ich mieszanin z 4 — 10% paku pod ciśnieniem około 250 i *atm* następnem poddaniu otrzymanych brykietów koksowaniu przy zachowaniu jednakże odpowiednich warunków fizycznych tego procesu. Sposób prowadzenia koksowania oparto na podstawie obserwacyj nad przebiegiem odgazowania węgla, paku oraz ich mieszanin w stosunku używanym do wyrobu brykietów.

Analiza przebiegu rozkładu węgla i paku ze wzrostem temperatury miały dla nas ważne znaczenie praktyczne: stwierdziliśmy bowiem, że w procesie otrzymywania koksu z brykietów węgla i paku istnieje szereg ważnych okresów, w granicach określonych temperatur, które wymagają specjalnej uwagi i odpowiedniego traktowania. W pierwszym rzędzie w temperaturze powyżej 70^0 brykiety znajdują się w stanie półplastycznym, który nie powala na zbyt gwałtowne czynności transportowe. Już w temperaturze około 250^0 brykiety stają się dość mocne i zwarte pomimo pewnej elastyczności. Powyżej 300^0 zaczyna się ich rozkład, wskutek czego ogrzewanie musi być dość powolne. W temperaturze około 400^0 występuje stan plastyczny samego węgla, ponieważ jednak węgle używane do tego procesu należały zazwyczaj do grupy gazowych niespiekających, przekonaliśmy się na podstawie doświadczeń, że przebieg procesu w tym okresie nie wpływa zbytnio na jakość brykietów. Maksymum odgazowania zarówno węgla, jak też i paku, występuje w temperaturze około 500^0, w tym okresie należy zatem ogrzewanie prowadzić możliwie wolno, aby nie spowodować pękania brykietów. W temperaturze około 600^0 ogrzewanie może posuwać się znacznie szybciej, w temperaturze zaś 700^0 powinien zachodzić proces możliwie wolno ze względu na wydobywające się w tym czasie znaczne ilości gazów z węgla oraz jednoczesne dość znaczne kurczenie się brykietów. Powyżej 700^0 można grzać nieco szybciej, tak jednak, aby zbyt gwałtowna rozszerzalność termiczna nie uszkodziła brykietów. Należy zaznaczyć, że jednocześnie dążyliśmy do takiego prowadzenia procesu ogrzewania, aby nadać koksowi poza określoną wytrzymałością mechaniczną odpowiednią przepuszczalność dla gazów. O tej ważnej własności koksu metalurgicznego traktować będziemy w jednym z dalszych rozdziałów.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

Systematyczne badania nad otrzymywaniem koksu z węgli niespiekających i paku przeprowadzone zostały początkowo w skali laboratoryjnej w Chemicznym Instytucie Badawczym. Z biegiem postępu prac starano się otrzymać większe ilości materjału bądźto wykorzystując istniejące urządzenia koksownicze na Górnym Śląsku, bądź też budując mniejsze instalacje półtechniczne na terenie jednej z hut oraz w Dziale Węglowym Chemicznego Instytutu Badawczego. W niniejszym artykule przejdziemy kolejno pokrótce wszystkie etapy pracy doświadczalnej.

Badania wstępne nad przebiegiem ogrzewania węgla i jego mieszanin z pakiem

Ogrzewanie węgla, bądź też jego mieszaniny z pakiem prowadzono w małym piecu elektrycznym Gray-Kinga z próbkami 25 *g* węgla, ogrzewając je do odpowiedniej temperatury od 300 — 900^0. W każdej poszczególnej temperaturze, a więc co 100^0, oznaczono ilości pozostałego koksu oraz wydzielonej smoły i części lotnych, wreszcie ilości gazu w litrach. Poniżej załączona tablica I podaje otrzymane wyniki.

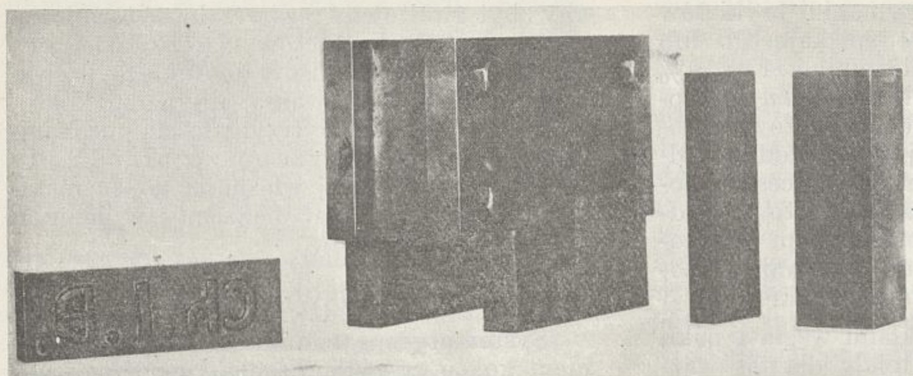
Stosowane urządzenia dystylacyjne i brykietowanie.

Koksowanie wykonano na skalę laboratoryjną w piecu Wölblinga[15]).

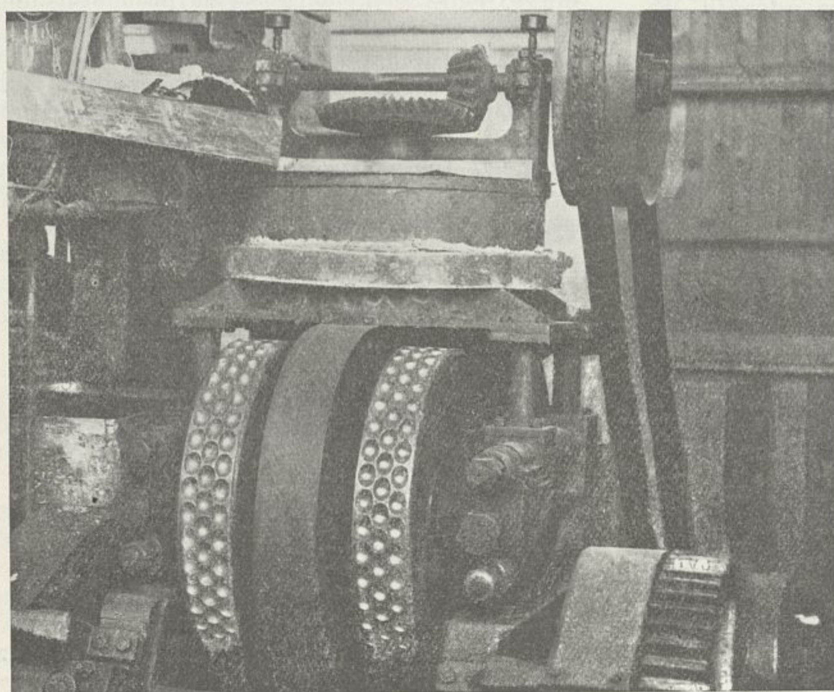
[15]) W. Świętosławski, M. Chorąży i B. Roga, Przemysł chem. 16, 121 (1932).

TABLICA I.

Dystylacja w piecu Groy-Kinga w *t*	Węgiel K				Pak			Węgiel K + 10% paku				
	Pozostałość w %	Smoła i woda w %	Gaz i straty w %	Ilość gazu w *l* z 100 *g* węgla	Pozostałość w %	Smoła i woda w %	Gaz i straty w %	Ilość gazu w *l* z 100 *g* węgla	Pozostałość w %	Smoła i woda w %	Gaz i straty w %	Ilość gazu w *l* z 100 *g* węgla
300^0	93,6	6,3	0,1	—	97,1	1,5	1,4	—	—	—	—	—
400^0	87,7	14,4	0.9	0,2	95,2	4,0	0,8	—	85,5	13,8	1,2	2,0
500^0	77,5	16,8	5,7	1,35	70,6	24,0	5,4	3,1	77,5	16,3	6,2	—
600^0	71,5	19,3	9,2	7,5	67,1	27,4	5,7	7,2	71,1	20,6	8,3	9,5
900^0	65,1	20,9	14,0	24,7	66,1	26,6	7,1	23,7	64,1	22,6	13,3	21,85



Rycina 1.



Rycina 2.

Do otrzymywania brykietów w skali laboratoryjnej użyliśmy prasy hydraulicznej opisanej w pracy nad brykietowaniem węgla bez lepiszcza[16]). Do prasy tej dorobiono specjalną matrycę (rycina 1).

Matryca pozwalała na otrzymanie brykietów w formie kostek o wymiarach 1555 *cm*, ogólnej wagi około 500 *g*. W niektórych przypadkach korzystano z zainstalowanej prasy walcowej, dającej około 2 tonn brykietów na godzinę. Poniżej podajemy fotografję prasy walcowej (rycina 2).

Do dalszych doświadczeń w skali półtechnicznej zakupiliśmy kilkanaście tonn brykietów jednokilogramowych, które zostały wykonane w brykietowni „Zakładów Skarboferm" na Górnym Sląsku.

16) W. Świętosławski, M. Chorąży i B. Roga, Przemysł chem. **13.** 2,40 (1929).

Charakterystyka materjału wyjściowego.

Do badań nad otrzymywaniem koksu z brykietowanego węgla niekoksującego użyto kilku węgli górnośląskich, począwszy od posiadających pewną zdolność spiekania aż do węgli zupełnie niespiekających. Równo cześnie przeprowadzono próby nad węglem z Zagłębia Dąbrowskiego. Tablica II podaje bliższą charakterystykę chemiczną użytego materjału.

Wpływ warunków fizycznych i chemicznych na jakość koksu.

Wpływ szybkości ogrzewania. Celem przekonania się, jak wpływa szybkość podnoszenia się temperatury na jakość otrzymanych brykietów, zastosowaliśmy w piecu Wölblinga trzy różne sposoby ogrzewania. Do doświadczeń wzięto węgiel niespiekający K brykietowany z 10%-wym dodatkiem paku.

Z liczb wytrzymałości mechanicznej widzimy, że pierwszy sposób ogrzewania daje najlepsze wyniki, jednakowoż ze względu na duże trudności techniczne ciągłej zmiany warunków koksowania, można przyjąć sposób ogrzewania nieco uproszczony, kosztem osła-

TABLICA II.

Charakterystyka chemiczna użytych węgli[1]).

Rodzaj węgla			Wilgoć	Popiół[2])	Cz. lotne[3])	L. spiek[4])
Zagł.	Górno-Śląskie	H	2,4	5,8	35,4	32,2
„	„	F	4,6	2,0	34,2	22,4
„	„	K	4,0	5,9	36,3	2,3
„	Dąbrowskie	M	10,2	4,7	37,6	0,0

1) Pak użyty do brykietowania uzyskaliśmy z fabryki Chemicznej „Związku Koksowni" w Hajdukach. Jego punkt mięknięcia wynosił 72^0 c. wł. 1,283

2) Liczone na substancję bezwodną.

3) Liczone na substancję bezwodną i bezpopiołową.

4) Według metody B. Rogi.

TABLICA III.

Wpływ szybkości ogrzewania na wytrzymałość koksu z węgla C.

L. p.	Rodzaj ogrzewania	Wytrzymałość mechaniczna próba bębnowa
I	do 300 — 3 °/min — 350 — 1 „ — 650 — ½ „ — 750 — 1 „ — 1000 — 2 „	86,2 %
II	do 350 — 3 „ — 650 — ½ „ — 1000 — 2 „	79,61 %
III	do 350 — 3 „ — 650 — 1 „ — 1000 — 2 „	78,42 %

bienia jakości brykietu. Sposób II i III wymaga mniej czasu, jak wynika z wyliczenia długości trwania koksowania. Mianowicie z 24 *godz* przy sposobie pierwszym możnaby zejść do 15 *godz* przy drugim, a do 10 *godz* przy trzecim. Jak później zobaczymy w wyborze odpowiedniego ogrzewania, odgrywać będą rolę jeszcze inne czynniki, z któremi trzeba się będzie liczyć, przedewszystkiem więc przepuszczalność, jednolitość budowy koksu i t. p.

Wpływ ciśnienia stosowanego w procesie brykietowania.

Dla zbadania wpływu ciśnienia, stosowanego do otrzymywania brykietów, na jakość koksu, wykonaliśmy serję doświadczeń z węglem lekko spiekającym F, oraz z węglem niespiekającym H, otrzymując z tych materjałów na prasie hydraulicznej brykiety z lepiszczem pod coraz to wyższemi ciśnieniami, poczynając od 40 *atm*. Otrzymane brykiety poddaliśmy koksowaniu w piecu Wölblinga, stosując w tym przypadku najlepszy rodzaj ogrzewania (I według tablicy III). Zaznaczamy, że brykiety, otrzymane w różnych warunkach zostały skoksowane równocześnie, tworząc wspólny ładunek pieca.

TABLICA IV.

Wpływ ciśnienia przy brykietowaniu na wytrzymałość mechaniczną [1]) koksu.

atm	Węgiel F	Węgiel H
40	89,2	72,8
100	91,3	79,3
150	97,5	86,2
350	98,1	86,5

[1]) Procent pozostałości po próbie bębnowej powyżej 40 *mm*.

Z tablicy IV wynika, że wpływ ciśnienia jest początkowo bardzo widoczny, jednakowoż powyżej 150 *atm* wytrzymałość mechaniczna brykietów zmienia się już tylko nieznacznie. W każdym razie ciśnienie 200 *atm* stosowane normalnie w procesie brykietowania węgli z pakiem jest w tym przypadku wystarczające.

Wpływ natury użytego węgla. Zbadano również wpływ natury użytego węgla na wytrzymałość mechaniczną brykietów, otrzymanych z tą samą ilością lepiszcza, nieprzekraczającą 10%. Pozwoliło to na zorjentowanie się, jaka jest skala możliwości zastosowania opracowanej metody, w zależności od typu węgla. Chodziło przytem głównie o węgle polskie najmniej wartościowe pod względem ich spiekania.

TABLICA V.

Wpływ natury węgla na wytrzymałość koksu.

Rodzaj materjału koksowanego	Liczba spiekania[1])	Wytrzymałość mechaniczna
Brykiety z węgla H + 10% paku	30,9	94,8
„ „ F + 10% „	22,4	91,36
„ „ K + 10% „	5,8	88,9
„ „ M + 10% „	0,0	65,1

[1]) Według metody B. Rogi.

Jak wykazuje podana wyżej tablica V zastosowano do wspomnianych prób trzy węgle górnośląskie H, F i K o coraz to mniejszej liczbie spiekania oraz węgiel zupełnie niespiekający M. W rubryce drugiej podano wytrzymałość mechaniczną otrzymanego koksu z brykietów, z której widzimy, że im lepszy jest węgiel zastosowany do brykietowania, tem się otrzymuje mocniejsze brykiety. Różnice są tutaj dość znaczne, zwłaszcza między węglem zupełnie niespiekającym M, a dość dobrym węglem H. Należy tutaj zaznaczyć, że wytrzymałość wyrażona w postaci 65,1% pozostałości powyżej 40 mm po próbie bębnowej jest już nieznaczna.

Wpływ ilości użytego paku. Dla dwóch węgli słabo spiekających F i niespiekającego K przeprowadzono badania nad koksowaniem brykietów z coraz mniejszą ilością dodawanego lepiszcza w formie paku. Otrzymane wyniki zestawiono w tablicy VI.

TABLICA VI.

Wpływ ilości użytego paku na wytrzymałość [1]) koksu.

Rodzaj brykietów koksowanych	Wytrzymałość mechaniczna koksu z brykietów: F	K
Węgiel + 10% paku . . .	91,4 %	88,9 %
9% „ . . .	92,1 %	87,3 %
8% „ . . .	91,3 %	81,9 %
6% „ . . .	87,7 %	68,1 %
4% „ . . .	79,6 %	53,2 %

[1]) Zbadane według próby bębnowej.

Jak widać z powyższych danych ilość dodawanego paku jest zależna w dużej mierze od rodzaju użytego węgla. W przypadku sła-

bo spiekających węgli możemy zejść nawet do 4% zawartości lepiszcza, gdyż uzupełnia on najwidoczniej działanie zlepiające substancyj bitumicznych zawartych w węglu. Okazuje się, że nadmiar lepiszcza wpływa nawet niekorzystnie na jakość koksu. Posiada on wówczas strukturę piankowatą, jest bardziej ścieralny i porysowany. Natomiast w przypadku węgla zupełnie niespiekającego widać wyraźny spadek wytrzymałości mechanicznej. Dlatego też nie możemy wówczas zejść poniżej 8% paku.

Badania chemiczne i fizyko-chemiczne własności koksów sztucznych w porównaniu z koksami hutniczemi.

Z kolei przystępujemy do scharakteryzowania własności koksów, otrzymanych syntetycznie, oraz porównania ich z koksami hutniczemi.

Do tego celu użyliśmy koksów z węgli gazowych niespiekających i paku, otrzymanych w warunkach następujących (tablica VII):

TABLICA VII.

Koksy z węgli niespiekających i paku, użyte do badań.

Koks z brykietów	Ilość paku w %	Zastosowane ciśnienie w kg/cm^2	Rodzaj ogrzewania
Z węgla K	10	200 *atm*	III
Z węgla F	8	150 „	II

Skład chemiczny tych koksów i ogólna ich charakterystyka zależy oczywiście od tego, jakiego rodzaju materjał węgla niekoksującego zostanie użyty do brykietowania. W tym przypadku ściślejsze porównanie nie miałoby celu. Jednak dla całości przytaczamy w tablicy VIII liczby, charakteryzujące koksy hutnicze oraz koks z węgla F, otrzymanego zapomocą metody, wyżej opisanej.

TABLICA VIII.

Charakterystyka ogólna koksów.

Rodzaj koksu	Popiół %	*S* %	Wartość opałowa	Punkt topliwości popiołu
Koks hutniczy z zagłębia Ruhr	11,6	0,8	6701,0	--
Koks górnośląski	11,4	0,6	6350,0	1210 — 1230°
Koks syntetyczny Ch. I. B. węgla F	5,2	0,8	7313,0	1380 — 1410°

Zawartość popiołu w koksie syntetycznym jest niska, gdyż użyto do doświadczeń węgiel F, zawierający nieznaczne ilości mineralnych części. Od tego również zależy wyższa wartość kaloryczna koksu syntetycznego tembardziej, że w koksie tym zawarta jest pozostałość z paku (40% na ilość paku), niezawierająca popiołu.

Porównanie wytrzymałości mechanicznej. Z kolei przeprowadziliśmy badania nad wytrzymałością mechaniczną koksu sztucznego w porównaniu z koksami hutniczemi. Próby wykonano w bębnie obrotowym, przyczem wyniki zestawione w tablicy IX wykazują, jaka część brykietu, czy też całego kawałka koksu pozostaje po półgodzinnej próbie bębnowej.

TABLICA IX.

Wytrzymałość mechaniczna koksów.

Rodzaj koksu	Próba bębnowa
Hutniczy z Ruhr	97,8 %
„ Górnośląski I.	94,5 %
Syntetyczny Ch. I. B. z węgla F . . .	97,4 %
„ Ch. I. B. z węgla K . . .	88,9 %
Koks Pieters'a z węgla Dąbrowskiego . .	77,9 %
Koks Pieters'a z węgla Curcelles. . . .	84,1 %

Należy zaznaczyć, że liczby na wytrzymałość mechaniczną koksów hutniczych są tutaj dość znaczne, ponieważ do próby używano z reguły jednolitych kawałków koksu o wielkości odpowiadającej brykietom bez rys. Okazuje się, że koks syntetyczny Chemicznego Instytutu Badawczego dorównywa pod względem wytrzymałości mechanicznej dobrym koksom hutniczym.

Palność i reakcyjność koksów. Jest rzeczą ogólnie znaną, jak ważna jest dla procesu wielkopiecowego określona palność koksu oraz jego łatwość reagowania z CO_2. Oczywiście zbyt duża palność nie jest pożądana, gdyż wówcza prowadzenie procesu może się stać nieekonomiczne, a uzyskane temperatury za niskie. Palność ta nie może jednak również spadać poniżej pewnej normy, wówczas bowiem mogłaby ze zrozumiałych powodów wywołać zakłócenie w biegu wielkiego pieca. Istnieje cały szereg metod, przeważnie laboratotyjnych, które starają się w różny sposób określić łatwość reagowania substancyj palnych z tlenem względnie CO_2. Do naszych badań wybraliśmy metodę Hoffmanna[18]), która uchodzi za metodę prostą i szybką, stosowana jest przytem często w technice do oznaczenia palności oraz reakcyjności.

Nie wchodząc tutaj bliżej w szczegóły zaznaczamy tylko dla objaśnienia tablicy, że oznaczenie powyższe polega na pomiarze straty na wadze 1 *g* koksu, umieszczonego w pie-

[18]) F. Hoffmann. Feuerungstech. 17, 21—22 (1928).

cu elektrycznym w określonej temperaturze, po przepuszczeniu 2 *l* powietrza w 650° (palność) względnie 2 *l* CO_2 (reakcyjność) w temperaturach 650, 800, 900 i 1000°, celem wykreślenia odpowiedniej krzywej. Mniejsza lub większa strata na wadze oznacza mniejszą lub większą palność względnie reakcyjność koksu. Poniżej podajemy wyniki badań nad palnością (tablica X) i reaktywnością koksów syntetycznych Ch. I. B. (tablica XI) w porównaniu z koksami hutniczemi.

TABLICA X.

Palność według metody Hoffmanna.

Rodzaj koksu	Strata na wadze w % w *t* 650°
Hutniczy z Zagłębia Ruhr	20,0
„ górnośląski	21,7
Syntetyczny Ch. I. B. z węgla K . . .	42,4
„ „ „ F . . .	35,7
Koks Pieters'a z węgla Dąbrowskiego . .	37,2

TABLICA XI.

Reaktywność wobec CO_2 według metody Hoffmanna.

Rodzaj koksu	Strata na wadze w 1000°
Hutniczy górnośląski	9,7%
Syntetyczny Ch. I. B. z węgla K . . .	20,6 „
„ „ „ F . . .	18,5 „
Koks Pieters'a z węgla Dąbrowskiego . .	20,3 „

Z danych tych wynika, że palność koksu Ch. I. B. jest prawie dwukrotnie większa od palności koksów normalnie używanych w hutnictwie, zależy jednak w pewnej mierze od rodzaju materjału użytego do brykietowania: np. jest niższa dla koksu z węgla posiadającego pewną zdolność spiekania. Reakcyjność (tablica XI) koksu syntetycznego oraz koksu Pietersa są znacznie wyższe od reakcyjności koksów zwykłych.

Tylko doświadczenie może wykazać, czy własności te będą miały dodatni, czy też ujemny wpływ na bieg wielkiego pieca.

Porowatość. Następną ważną własnością koksu jest jego gęstość rzeczywista i pozorna, względnie wynikająca stąd porowatość koksu. Gęstość rzeczywistą i pozorną wszystkich badanych koksów oznaczono w aparacie Thörnera[9]). Wyniki badań zestawiono w tablicy XII.

TABLICA XII.

Ciężary właściwe koksów.

Rodzaj koksu	Ciężar właściwy pozorny	Ciężar właściwy rzeczywisty
Hutniczy z Zagłębia Ruhr . .	0,976	1,838
„ górnośląski I . . .	1,15	1,78
Syntetyczny Ch. I. B. z węgla K	1,269	1,612
Koks Pieters'a z węgla Dąbrowskiego	1,260	1,580

[9]) O. Simmersbach, Kokschemie, str. 294.

Liczby podane w tablicy XII wskazują, że ciężar rzeczywisty koksu syntetycznego Ch. I. B. oraz Pieters'a jest nieco mniejszy od ciężaru właściwego koksów hutniczych, natomiast ciężar pozorny jest znacznie wyższy, co jak zobaczymy, wywiera wpływ na ich nieznaczną porowatość.

Jak wiadomo porowatość wyraża się stosunkiem objętości por do objętości substancji danej masy koksu.

$$\text{Porowatość w \%} = 100 - \frac{100.\ \text{c. wł. pozorny}}{\text{c. wł. rzeczywisty.}}$$

Liczby dotyczące porowatości poszczególnych koksów zestawiono w tablicy XIII.

TABLICA XIII.

Porowatość koksów.

Rodzaj koksu	Porowatość w %
Hutniczy z zagłębia Ruhr	46,9
„ górnośląski	39,7
Syntetyczny Ch. I. B. z węgla F . . .	23,4
„ „ „ K . . .	20,1
Koks Pieters'a z węgla Dąbrowskiego .	20,3

Jak wynika z liczb, przytoczonych w tablicy X, XI i XIII, niema zależności prostej pomiędzy porowatością koksu, a jego palnością i reakcyjnością. Z naszych bowiem doświadczeń wynika, że koks syntetyczny jest łatwo palny i łatwo reagujący z dwutlenkiem węgla.

Przepuszczalność koksów. W pracach, dotyczących badań fizyko-chemicznych nad koksami zwróciliśmy jak poprzednio uwagę na zupełnie prawie dotychczas pomijaną własność różnych koksów, przepuszczania przez siebie większych lub mniejszych ilości gazów.

Jak stwierdziły nasze badania, jest to cecha charakterystyczna dla danego koksu, która może odgrywać poważną rolę w procesie wielko-piecowym, od niej bowiem zależeć może prawidłowy bieg samego procesu, a może nawet możność korzystnej zmiany wymiarów wielkiego pieca. Własność ta przytem nie stoi w prostym stosunku do porowatości, zmieniającej się zazwyczaj w granicach nieznacznych. Oznaczenie zatem samej tylko porowatości nie może być miarodajne w ocenie przydatności koksu dla celów hutniczych. W Chemicznym Instytucie Badawczym przeprowadzone zostały szczegółowe badania nad zjawiskiem przepuszczalności różnych koksów, a więc otrzymanych z właściwych węgli koksowniczych, gazowych, spiekających oraz z węgli niespiekających i paku. Przypominamy, że przepuszczalnością właściwą koksu nazywamy ilość gazu, która przepływa przez płytkę o przekroju 1 cm^2 i długości 1 *cm* przy stałem nadciśnieniu 1 *mm* słupa rtęci. Najczę-

ściej stosujemy nadciśnienie większe i stałe dla całej serji pomiarów i wówczas przepuszczalność koksu oznaczamy przy nadciśnieniu *p mm Hg*. Opis przyrządu podajemy w innym artykule[20]).

Niżej przytaczamy dane, charakteryzujące koksy: hutnicze, Pietersa oraz otrzymane w Ch. I. B. metodą wyżej opisaną (tablica XIV). Oprócz koksów z węgli F i K przytaczamy dane dla koksu M, otrzymanego z węgla Dąbrowskiego. Zaznaczyć musimy, że dla tego węgla musieliśmy dostosować odpowiednio warunki ogrzewania.

TABLICA XIV.

Przepuszczalność koksów przy nadciśnieniu 40 *mm Hg*.

Rodzaj koksu	Przepuszczalność	Porowatość
Westfalski	168	46,9
Górnośląski	4,7	39,2
Syntetyczny Ch. I. B. z węgla F .	122	21,4
„ „ „ K .	270	22,8
„ „ „ M .	600	27,7
Koks Pieters'a	6,1	20,3

Dostosowane odpowiednio warunki procesu koksowania pozwalają, jak widać z tablicy XIV, otrzymać materjał o wysokiej przepuszczalności dla gazów, równej prawie przepuszczalności koksu hutniczego z Zagłębia Ruhr (koks F) a znacznie ją przewyższającej w przypadku koksu K, a zwłaszcza M. Koks otrzymany metodą Pietersa posiada przepuszczalność zbliżoną do małej przepuszczalności koksu górnośląskiego.

Obok danych na przepuszczalność niektórych koksów podaliśmy liczby, charakteryzujące ich porowatość. Przytoczone dane wykazują, że przy ogólnem ich porównaniu niepodobna dopatrzyć się istnienia prostego związku pomiędzy porowatością, a przepuszczalnością koksu. Dopiero przy oddzielnem porównywaniu ze sobą koksów hutniczych, lub trzech koksów syntetycznych występuje pewna prawidłowość, wykazująca, że większej porowatości odpowiada również większa przepuszczalność. Jednakże przy nieznacznej zmianie porowatości występuje częstokroć wielokrotnie zwiększona przepuszczalność.

Korzystając z dokonanych obserwacyj, przeprowadzono późniejsze badania półtechniczne pod tym kątem widzenia, aby otrzymać koks syntetyczny o dużej przepuszczalności dla gazów przy jednoczesnem zachowaniu znacznej wytrzymałości mechanicznej.

Doświadczenia w skali półtechnicznej

Z kolej przystąpiono do doświadczeń w skali półtechnicznej, przyczem przeprowadzono je częściowo w jednej z koksowni na Górnym Śląsku, częściowo w jednej z hut centralnych, a wreszcie w specjalnie do tego celu zbudowanym piecu retortowym w Chemicznym Instytucie Badawczym.

Przystępując do doświadczeń w koksowni zdawaliśmy sobie dobrze sprawę, że w piecu koksowniczym nie zdołamy wytworzyć dla procesu odpowiednich warunków fizycznych. W piecu takim temperatury ustalają się automatycznie i fala rozkładu temperatur posuwa się z określoną prędkością w głąb pieca. Mimo to zdecydowaliśmy się na wykonanie tych doświadczeń, aby się przekonać, jak dalece odbiegać będą własności otrzymanego koksu od materjału, otrzymywanego w badaniach laboratoryjnych.

Doświadczenia wykonane w koksowni. W jednej z koksowni na Górnym Śląsku przeprowadzono koksowanie brykietów, otrzymanych na prasie Chemicznego Instytutu Badawczego. Materjał ten składał się z 200 *kg* brykietów, z niespiekającego węgla górnośląskiego K z dodatkiem 10% paku. Brykiety otrzymane pod ciśnieniem 250 *atm* w temperaturze 75°, posiadały wymiary 5×5×15 *cm* i ważyły przeciętnie ok. 450 *g* każdy.

Sposób wykonania doświadczenia. Jak wiadomo, węgiel górnośląski idzie do koksowania po uprzedniem mocnem ubiciu, aby zatem uniknąć szkodliwych dla brykietów skutków maszyny ubijającej, umieszczono je w ogólnym ładunku równym prawie szerokości pieca i wysokości ok. 1 *m*. Dno i ściany skrzyni były silnie podziurkowane, pozwalały zatem na swobodny przepływ gazów dystylacyjnych. Po ubiciu zwykłej szarży węgla koksowanego, wsuwano go wraz z skrzynią umieszczoną mniej więcej w środku węgla do komory koksowniczej ogrzanej jak zazwyczaj do 1200°, gdzie pozostawał ok. 35 *godz*. Oczywiście sposób ten pozwalał jedynie na zbadanie ilości i jakości koksu: ilość i jakość smoły i gazu nie mogły być kontrolowane.

Po skończonem koksowaniu cały ładunek wraz ze skrzynią z brykietami wyciskany był na rampę i gaszony wodą. Próby koksu z brykietów badane były na miejscu na wytrzymałość mechaniczną w technicznym bębnie obrotowym, natomiast inne własności chemiczne i fizyko-chemiczne koksu badano w Chemicznym Instytucie Badawczym.

Doświadczeń wykonano kilka, przyczem ograniczamy się do podania wyników odpowiadających optymalnym warunkom koksowania w tego rodzaju urządzeniach.

Do koksowania używano każdorazowo po 115 brykietów, wagi ogólnej 50 *kg*, przyczem ilość otrzymanego koksu wynosiła 33 *kg*, czyli 66% na wagę brykietów, używanych do koksowania.

Wszystkie brykiety wyszły cało z pieca,

[20]) W. Świętosławski i M. Chorąży, Przemysł Chem. 18. 574 (1934).

przyczem z ogólnej ilości 33% użyto do próby w bębnie technicznym, a więc jak zazwyczaj, 25 *kg*. Otrzymano przytem następujące wyniki (tablica XV):

TABLICA XV.
Wytrzymałość mechaniczna brykietów.

Rodzaj koksu	Frakcja po próbie bębnowej powyżej 40 *mm*	od 10—40 *mm*	poniżej 10 *mm*
Koks z brykietów (dośw. I)	91,0	3,6	5,4
Koks z brykietów (dośw. II)	98,3	4,6	5,1

Widzimy zatem, że wytrzymałość mechaniczna naszego koksu w porównaniu z koksem górnośląskim, który w tych warunkach daje po próbie bębnowej najwyżej 45% pozostałości powyżej 40 *mm*, jest bardzo wysoka.

Własności chemiczne i fizyko-chemiczne otrzymanego produktu w porównaniu z koksem górnośląskim są następujące (tablica XVI):

TABLICA XVI.

Własności koksu	Koks Ch. I. B.	Koks górnośląski
Popiół	12,6	10—12
Ciężar właściwy rzeczywisty	1,754	1,78
„ „ pozorny	1,282	1,15
Porowatość	26,9	39,7
Przepuszczalność A_{40} [21])	18,0	2,5
Palność	42,4	21,8
Reakcyjność	20,6	9,7

Zauważyć należy, że koks ten mimo wysokiej wytrzymałości mechanicznej, posiada przepuszczalność niższą, aniżeli koksy otrzymane w laboratorjach, co jest zrozumiałe, jeżeli weźmiemy pod uwagę, że koks nie był otrzymany w najlepszych warunkach doświadczenia, jakie ustalono w systematycznych badaniach laboratoryjnych. Istotnie szybkość posuwania się fali cieplnej w piecu koksowniczym jest od nas prawie niezależna. Mimo to wszakże przepuszczalność otrzymanego koksu okazała się znacznie wyższa, aniżeli przepuszczalność zwykłego koksu górnośląskiego. Porowatość koksu syntetycznego jest niższa, a palność i reakcyjność w porównaniu z koksem górnośląskim znaczna.

Doświadczenie w piecach stopniowo ogrzewanych. Wobec małej przepuszczalności koksu sztucznego, otrzymanego w zwykłych instalacjach koksowniczych przeprowadzono koksowanie brykietów w piecu, który zazwyczaj służył do wypalania cegły szamotowej.

Przystosowano go do tego, aby można było zachować warunki ogrzewania zbliżone do ustalonych laboratoryjnie. Chodziło w tym przypadku o przygotowanie większej ilości materjału dla wypróbowania jego przydatności w odlewnictwie.

Nie wchodząc bliżej w szczegóły wspomnianego pieca, który stanowi tylko fazę przejściową do dalszych prac, zaznaczymy, że był to piec komorowy o pojemności ok. 500 *kg* koksu, w którym temperaturę do 1050° uzyskiwano zapomocą zwykłych palenisk węglowych. W wyższych temperaturach korzystaliśmy z dmuchawy Körtinga wdmuchującej powietrze z parą wodną.

Pożądany bieg temperatur można było utrzymać tylko w przybliżeniu, przyczem szczególną trudność stanowiło szybkie podgrzanie materjału do 350°, co przyczyniało się w znaczny sposób do osłabienia wytrzymałości mechanicznej brykietów.

W wyborze odpowiedniego materjału doświadczalnego zatrzymano się na węglu nie koksującym K.

Dla przeprowadzenia pierwszych doświadczeń zakupiono ok. 10 tonn brykietów. Część tych brykietów przerobiono w piecu wyżej wspomnianym. Poniżej załączona tablica XVII podaje warunki koksowania, ilość strat w postaci miału oraz liczby, charakteryzujące ten koks pod względem fizyko-chemicznym.

TABLICA XVII.
Koksowania brykietów z węgla K.

L. p.	Warunki koksowania: Okres I do 350° w *godz*	Okres główny do 650°	Najwyższa temperatura koksowania. dół góra pieca	Czas trwania koksown. w *godz.*	Ilość brykietów załadowanych	Ilość strat w postaci kruchych odłam. w %	Charakterystyka fizyko-chemiczna koksu: Popiół ¹)	Części lotna ²)	Siarka	Wytrzymałość mech.	Przepuszczalność A 40 ³)
I	11	½°/na *min*	1124°—1050°	48	545	8%	7,1	2,66	0,57	58,3	282
II	9	„	1120°—1065°	43	650	6%	—	2,47	—	63,1	267
III	7	od ½°—1°/*min*	1140°—1075°	43	640	7%	—	2,33	—	68,2	—
IV	7	„	1129°—1070°	42	642	6%	7,4	2,11	0,58	67,3	301

¹) Popiół w substancji suchej.
²) Liczone na substancję suchą i bez popiołu.
³) Porównaj notkę [21])

[21]) Patrz artykuł o przepuszczalności. Indeks 40 oznacza nadciśnienie w *mm Hg*.

Wartość kaloryczna otrzymanego koksu była znaczna, wynosiła bowiem 7526,0 *kal.* Punkt topliwości wahał się w granicach od 1175 — 1200°.

Własności badanego koksu, otrzymanego sposobem Ch. I. B., są wysokie, jeżeli weźmiemy pod uwagę niską zawartość popiołu, wysoką wartość opałową, dość znaczną przepuszczalność. Nieco gorzej w stosunku do wyników laboratoryjnych przedstawia się tutaj sprawa wytrzymałości mechanicznej. Położyć to należy — zdaniem naszem — na karb urządzenia koksowniczego, które nie pozwalało w tych prowizorycznych warunkach na dokładne zachowanie pożądanego przebiegu ogrzewania. Koksu takiego otrzymaliśmy około trzech tonn.

Próby w żeliwiakach. Dwie tonny tego materjału użyto do wykonania dwóch prób na żeliwiakach. Pozwalało to na wytopienie 50 tonn żeliwa.

Celem tych doświadczeń było przekonanie się, czy brykiety wytrzymają pod względem mechanicznym ostrą próbę na zgniatanie i kruszenie. Z drugiej strony było interesujące, czy materjał dobrze palny, lecz posiadający ciężar pozorny ok. 25% większy od koksu hutniczego może się nadawać do stosowania go w odlewnictwie.

Odpowiedź na pytanie pierwsze wypadła bezwątpienia dodatnio. Brykiety wykazywały dostateczną wytrzymałość mechaniczną, nieustępującą dobrym koksom hutniczym. Co się tyczy drugiego zagadnienia, to wolimy narazie wstrzymać się przed ostatecznem wydaniem sądu. Faktem jest, że koks spalał się łatwo i dobrze, dawał pożądaną temperaturę i lekko płynną szlakę, jednakże zajmowanie przez ten sam ładunek mniejszej objętości odbijało się na biegu żeliwiaka o tyle, że należałoby przeprowadzić bardziej systematyczne studja nad tem zagadnieniem, aby odpowiedzieć na pytanie, czy użycie syntetycznego koksu w odlewnictwie nie byłoby połączone z pewnemi zmianami czy to w konstrukcji żeliwiaka, czy też w sposobie jego prowadzenia.

Koks z węgla F. Równocześnie przeprowadzono próbę z górnośląskim węglem, który posiada wprawdzie pewne zdolności spiekania, nie używany jest jednak w koksownictwie. Wybrany do tego celu węgiel F posiadał następujące własności:

Wilgoć %	4,9
Popiół w %	2,0
Próba koksowania:	
Koks	65,8
Części lotne	34,2
Liczba spiekania	22,4
Punkt topliwości popiołu	1200 — 1320

Brykiety w ilości 1000 *kg* z zawartością 10% paku poddano koksowaniu w opisanym wyżej urządzeniu półtechnicznem, zachowując sposób ogrzewania podany uprzednio. Wykonano dwa wypalania. Tablica XVIII podaje detale doświadczeń oraz liczby charakteryzujące koks.

Uwagi ogólne.

Przechodząc do rzutu ogólnego na całość doświadczeń wykonanych w skali półtechnicznej, należy zaznaczyć, że, mimo wysoką jakość otrzymanego koksu, jego dobrą przepuszczalność i wybitną wytrzymałość mechaniczną, warunki ogrzewania w instalacjach półtechnicznych nie były optymalne, a więc takie, jakie ustalono w badaniach laboratoryjnych. Dlatego też celem dalszych badań nad zagadnieniem otrzymywania koksu z węgli gazowych niespiekających i paku wybudowaliśmy na terenie Chemicznego Instytutu Badawczego niewielki piec doświadczalny z retortą żelazną o pojemności 80 — 100 *kg* brykietów.

Piec ten jest pomyślany w ten sposób, aby umożliwiał szybką zmianę prędkości ogrzewania materjału.

Próbne doświadczenie, dotychczas wykonane, dają podstawę do przypuszczenia, że otrzyma się dalsze polepszenie własności koksu.

Pozostaje natomiast sprawa przydatności koksu z brykietów do celów metalurgicznych. O ile wiemy, doświadczeń takich na większą skalę jeszcze nie wykonano, aczkolwiek istnieją wzmianki o tem, że metalurgja interesowała się tym problemem w Ameryce.

Zagadnienie sprowadza się do dokładnego zbadania, jaki wpływ wywrzeć może na przebieg procesów, zachodzących w wielkim piecu, lub innych urządzeniach metalurgicznych,

TABLICA XVIII.

Koksowanie brykietów z węgla F.

L. p.	Warunki koksowania					Ilość brykietów załadowanych	Ilość odpadków w %	Własności koksu		
	Okres do 350° w *godz*	Okres główny do 650°	Najwyższa temperatura		Czas trwania koks.			% Popiołu	Wytrzymałość mechaniczna w %	Przepuszczalność %
			góra	dół						
1	7	1/2°/*min*	1050°	1150°	42	500 *kg*	3,0 %	5,1 %	93,1	183
2	6	1/2°/*min*	1040°	1150°	43	500 *kg*	2,5 %	—	94,7	197

powiększona palność i reakcyjność koksu, oraz dobra przepuszczalność przy jednoczesnem zmniejszeniu o 25% objętości ładunku.

Do rozwiązania tego zagadnienia przystąpić należy, prowadząc badanie systematyczne, nie zrażając się trudnościami, które się przytem mogą nastręczyć. Poza innemi czynnikami, które tu mogą odegrać rolę, występuje również sprawa nadania brykietom odpowiedniego kształtu. Sprawa ta napewno posiadać będzie znaczenie ważne w metalurgji, nie jest zaś obojętna z punktu widzenia koksownictwa. Istotnie wymiary brykietu i jego kształt posiada duże znaczenie w procesie jego koksowania. Niemożliwe jest bowiem fizycznie, aby podczas ogrzewania brykiet był ogrzany w całej swej objętości do tej lub innej temperatury. Z reguły w brykiecie istnieje również w każdem stadjum koksowania określony rozkład temperatur. Chodzi więc o to, aby największe różnice temperatury w poszczególnych miejscach brykietu nie wywoływały krytycznych naprężeń wewnętrznych, któreby doprowadzić mogły do powstawania rys i pęknięć lub innych uszkodzeń wewnętrznych, mogących osłabić jego wytrzymałość mechaniczną. Niewątpliwie mniejsze wymiary brykietu usuwają niebezpieczeństwo zbyt wielkich różnic temperatur w jego częściach, niepodobna jednak posunąć się w tym kierunku zbyt daleko.

Streszczenie:

1) Zbadano przebieg odgazowania węgla niekoksującego, paku i używanej do brykietowania mieszaniny węgla i paku.

2) Zbadano wpływ warunków fizycznych na jakość otrzymanego koksu przyczem stwierdzono, że największy wpływ wywiera sposób ogrzewania brykietu.

3) Stwierdzono, że zwiększenie ciśnienia powyżej 150 *atm* niema zbyt wielkiego wpływu na wytrzymałość mechaniczną koksowanych brykietów.

4) Duże znaczenie ma rodzaj i własności użytego do brykietowania miału węglowego przyczem najbardziej wytrzymały mechanicznie koks otrzymuje się z węgla o pewnej nieznacznej zdolności spiekania.

5) Stwierdzono, że ilość dodawanego paku jest zależna w dużej mierze od rodzaju użytego węgla.

6) Przeprowadzono charakterystykę własności otrzymanych koksów w porównaniu z koksami z węgli koksowniczych, oraz gazowych spiekających, przyczem okazało się, że koks z brykietów otrzymany metodą Chemicznego Instytutu Badawczego pod względem wytrzymałości mechanicznej nie ustępuje koksom hutniczym zagranicznym, a przewyższa koks górnośląski. Palność i reakcyjność koksu syntetycznego jest znacznie wyższa, natomiast porowatość niższa, niż u koksów z Zagłębia Ruhr i Górnego Śląska.

7) Stwierdzono, że koks z brykietów z węgla niekoksującego otrzymany metodą Chemicznego Instytutu Badawczego może posiadać przepuszczalność dla gazów bardzo wysoką, wyższą nawet od tej jaką posiadają koksy z Zagłębia Ruhr.

8) Przeprowadzono badania w skali półtechnicznej nad otrzymywaniem koksów z węgla niespiekającego o dużej przepuszczalności dla gazów przy jednoczesnej wysokiej wytrzymałości mechanicznej.

SUMMARY.

1. The process of de-gassing of non-coking coal, of pitch, and of mixtures of different kinds of coal and pitch used for briquetting has been investigated.

2. A study of the influence of variations in the physical conditions of the process on the quality of the coke obtained indicates that the most important factor is the method of heating the briquettes.

3. Raising the pressure to over 150 atm. has little effect on the mechanical strength of the coked briquettes.

4. The kind of coal-slacks used for making briquettes, and its quality, are of great importance, briquettes of the greatest mechanical strength being obtained from coals possessing only very limited caking power.

5. The necessary quantity of pitch added depends largely on the kind of coal taken.

6. A comparison of the characteristic properties of the cokes obtained with those of cokes prepared from coking coals, or from caking gas-coals, shows that the coke prepared from briquettes by the Chemical Research Institute's method possesses equal mechanical strength to that of foreign metallurgical cokes, and is even superior in this respect to Upper Silesian coke. The combustibility and reactivity of the synthetic coke are considerably higher than for Ruhr basin and Upper Silesian cokes, whilst the porosity is lower.

7. The coke prepared under the appropriate conditions by the method of the Chemical Research Institute Warsaw, from briquettes containing non-coking coal may possess a very high degree of permeability to gases, even surpassing in this respect Ruhr basin cokes.

8. Studies have been made on a semi-industrial scale on the preparation from non-caking coals of coke, possessing high permeability to gases, and at the same time exhibiting high mechanical resistance.

Przyczynek do poznania ciepła krzepnięcia cementu*)

Contribution à l'étude de la chaleur de solidification du ciment

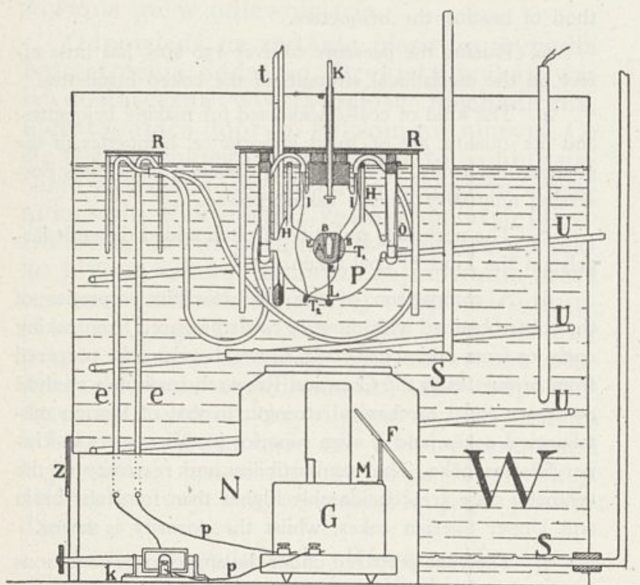
W. ŚWIĘTOSŁAWSKI i S. ROSIŃSKI

Zakład Chemji Fizycznej Politechniki Warszawskiej

Nadeszło 12 lipca 1934

Celem badań naszych było przeprowadzenie wstępnych prac nad możliwością bezpośredniego pomiaru ciepła krzepnięcia cementu w pierwszym okresie przebiegu tej reakcji. Dotychczasowe badania wykonane w latach ostatnich przez badaczy amerykańskich[1]) oparte były na pomiarach pośrednich. Badacze ci oznaczali ciepło rozpuszczania cementu w roztworze kwasu fluorowego, pobierając próbki materjału w różnych fazach krzepnięcia. Tą drogą można było z otrzymywanych różnic obliczyć ciepło, wytwarzane podczas wiązania cementu w ciągu danego odcinka czasu. Badacze amerykańscy przytaczają w swej publikacji obszerny materjał liczbowy, dotyczący cementów o bardzo różnorodnym składzie.

Zastosowana przez nich metoda posiada jedną wadę: nie jest bezpośrednia, to znaczy, że nie daje pojęcia o przebiegu zjawiska i to szczególnie w okresie najciekawszym, zachodzącym w ciągu pierwszych kilkunastu lub kilkudziesięciu godzin od chwili zarobienia cementu wodą.



Ricina 1.

W Zakładzie Chemji fizycznej Politechniki zajęto się tem zagadnieniem od lat paru i rozpoczęto od zastosowania kalorymentu adiabatycznego do tego celu.

Dotychczas wykonano szereg wstępnych badań metodycznych. Tak więc p. Lesieniówna zbadała w r. 1932 dla jednego z cementów krajowych krzywą zależności efektu cieplnego od czasu, dochodząc do 560 *godz* od chwili zarobienia cementu wodą. P. H. Taczanowska w r. 1933 w sposób bardziej dokładny zbadała przebieg zjawiska w okresie pierwszych trzydziestupięciu godzin. W tym też czasie jeden z nas wprowadził do techniki pomiarów adiabatycznych pewne udoskonalenia, które umożliwiły polepszyć warunki prowadzenia pomiarów w okresie, kiedy reakcja wiązania cementu z wodą przebiega z bardzo znacznym stosunkowo efektem cieplnym.

Zachęceni otrzymanemi poprzednio wynikami zajęliśmy się zbadaniem ,,krzywych ciepła krzepnięcia'' cementu dla sześciu próbek, nadesłanych nam łaskawie przez sześć cementowni krajowych. Ograniczyliśmy się przytem do wykreślania krzywych dla okresu pierwszych 35 godzin od chwili zarobienia cementu wodą, gdyż wydaje się, że ten właśnie przebieg może dostarczyć w przyszłości ciekawego materjału. Zaznaczymy, że, ponieważ traktujemy tę pracę raczej jako metodyczną, pomijamy wszelkie rozważania teoretyczne lub porównania otrzymanych wyników z badaniami wytrzymałościowemi.

Metoda pracy.

Na rycinie 1 podany jest widok ogólny kalorymetru adiabatycznego, jakim posługiwaliśmy się w pracy niniejszej. Jest to typ, zastosowany po raz pierwszy przez jednego z nas w badaniu wspólnem z p. E. Bartoszewiczówną[2]). W urządzeniu wewnętrznem tego kalorymetru wprowadzono zmiany, mające na celu sprawdzanie prawidłowości wskazań termopary[3]). Urządzenie to okazało się szczególnie potrzebne w pracach nad cemen-

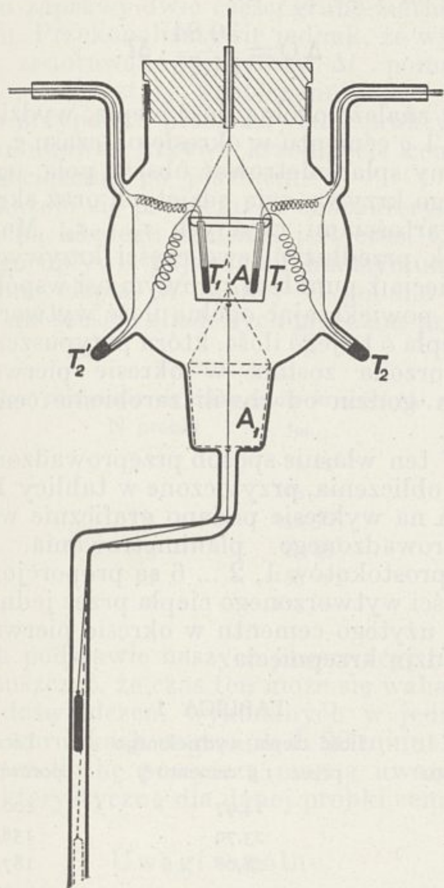
*) Praca referowana na posiedzeniu Polskiego Towarzystwa Chemicznego 23.XI 1933. Już po odesłaniu rękopisu pracy do druku nadszedł zeszyt 6 ,,Chimie et Industrie'', w którym ogłoszona jest ciekawa praca E. Marcott'a p. t. ,,Caractéristique thermiques des ciments''. Metoda badania różni się od opisanej przez nas. Otrzymane zaś krzywe podobne są do naszych, aczkolwiek zarówno metoda, jak i warunki termiczne, w których pozostawał badany cement, były odmienne.

[1]) Hubert Woods, Harold H. Steinour, and Howard R. Starke, Riverside Cement Company, Riverside Calif. ,,Effect of Composition of Portland Cement and Heat Evolved during Hardening''. Ind. Eng. Chem. 24, 1209 (1932).

[2]) W. Świętosławski i E. Bartoszewiczówna, Bull. Ac. Sc. Polonaise A, 326, (1931), Roczniki chem. 11, 77 (1931).

[3]) W. Świętosławski, Bull Ac. Sc. Polonaise A. 64, (1934).

tem. Istotnie, przypuśćmy, że w naczyńku kalorymetrycznem A (rycina 2) umieścimy pewną ilość cementu, zarobionego określoną ilością wody, szczelnie je zamkniemy i zawiesimy w przestrzeni wewnętrznej naczynia zewnętrznego P (rycina 1). Przypuśćmy dalej że, obserwując zapomocą galwanometru zachowanie się termopar T_1 T_2 i T'_1 T'_2, doprowadzimy do zrównania temperatur zbiornika zewnętrznego W i kalorymetru właściwego A. Od tej chwili będziemy mogli rozpocząć pomiar adiabatyczny, ogrzewając zewnętrzne naczynie W tak, aby termopary wskazywały stale brak prądu w obwodzie, a więc równość temperatur zbiornika W i kalorymetru A. Jest to oczywiście celem naszego pomiaru. Gdybyśmy, jednakże pozostawili na czas dłuższy kalorymetr w pozycji A, szczególnie w pierwszym okresie wiązania cementu, temperatura kalorymetru wzrastałaby stale i to z prędkością dość znaczną. Dzięki wzrostowi temperatury prędkość reakcji wzrastałaby również, co komplikowałoby znacznie badanie samej przemiany. Dogodniej jest, oczywiście, wykonywać pomiary ciepła krzepnięcia cementu, utrzymując substancję badaną w wąskich granicach temperatur np. 16,5° — 17,5°. W tym to celu korzystamy z urządzenia, umożliwiającego opuszczanie kalorymetru do dolnego gniazda A' naczynia zewnętrznego, aby w ten sposób dzięki bezpośredniemu zetknięciu kalorymetru ze zbiornikiem W (rycina 1), zawierającym około 150 litrów wody, oziębić zawartość kalorymetru do pożądanej temperatury. Czynność tę możemy powtórzyć za każdym razem, gdy temperatura krzepnącego cementu przekroczy granice przez nas postawione. Z drugiej strony, chcąc rozpocząć pomiar następny od temperatury najniższej z granic przez nas obranych, a więc np. 16,5°, oziębiamy zbiornik zewnętrzny z wodą W do temperatury nieco niższej, np. 16°, i dopiero wówczas, gdy kalorymetr właściwy oziębi się do tej temperatury, unosimy go ku górze i zawieszamy pośrodku naczynia wewnętrznego P. Oczywiście pomiar zaczynamy dopiero wówczas, gdy dzięki zachodzącemu procesowi cement ogrzeje się ponownie do 16,5°.



Rycina 2.

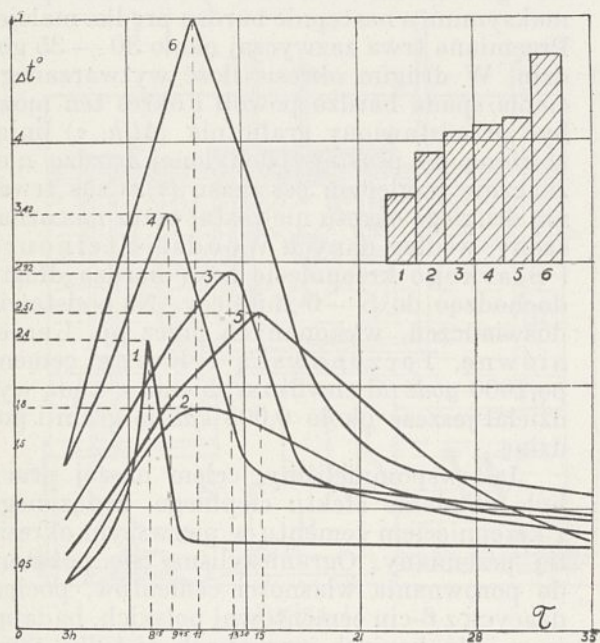
Dwa okresy wiązania cementu.

Pod względem ilości wytwarzanego ciepła krzepnięcie cementu może być podzielone na dwa okresy. W pierwszym okresie ilość ciepła, wytwarzanego w jednostce czasu, początkowo gwałtownie wzrasta, przechodzi przez maksymum a następnie bardzo prędko maleje. Przemiana trwa zazwyczaj około 30 — 35 godzin. W drugim okresie ilość wytwarzanego ciepła spada bardzo powoli i okres ten może być przedstawiony graficznie ($\Delta t/h$, τ) linją, zbliżoną do prostej, pochylonej bardzo nieznacznie względem osi czasu (τ). Czas trwania drugiego okresu nie został przez nas oznaczony, według danych Woodsa, Steinoura i Starkego krzepnięcie trwa bardzo długo, dochodząc do 5 — 6 miesięcy. Na podstawie doświadczeń, wykonanych przez pp. Lesieniównę, Taczanowską i Kurca cement po 1000 *godz* od chwili zarobienia z wodą wydzielał jeszcze około 0,003 *kal* na gram i godzinę.

Jak wspomnieliśmy, celem naszej pracy było zbadanie efektu cieplnego, związanego z krzepnięciem cementu w pierwszym okresie tej przemiany. Ograniczyliśmy się pozatem do porównania własności cementów, pochodzących z 6-ciu cementowni polskich, badając je w jednakowych warunkach nietylko temperatury, ale też ilości wody użytej do zaprawy. Grubo-ziarnistego piasku dodaliśmy jedynie w przypadkach (cementy Nr. 1 i 6), gdy ciepło wiązania cementu było zbyt wielkie, aby można było poznać dokładnie krzywą zmiany efektu cieplnego w czasie. Oczywiście, badania szczegółowe wykazać mogą, jaki sposób postępowania powinien być zastosowany, aby móc w przyszłości stosować metodę badania termochemicznego do celów praktycznych.

Dane doświadczalne.

Do pomiaru brane było zazwyczaj 68 *g* zaprawy cementowej, przygotowanej ze 100 *g* cementu i 31 *g* wody. Po dokładnem wymieszaniu składników i napełnieniu naczynia mosiężnego przykrywano je pokrywą, zaopatrzoną w dwa otwory do umieszczenia cienkich rurek szklanych, zawierających końce dwóch termopar T_1 i T_1'. Po dokładnem uszczelnieniu pokrywy możliwie małą ilością plasteliny naczyńko zawieszano na nitce jedwabnej. U dołu doczepiano ciężarek tak, jak to pokazano na rycinie 2. Cała czynność przyrządzania zaprawy i montowania aparatury trwała zazwyczaj około 2—3 *godz*, dlatego też wyniki doświadczeń zawierają obserwacje, dokonane w obrębie czasu od 3-ciej do 35-tej godziny od chwili zarobienia cementu wodą. Okoliczność ta nie może mieć poważniejszego wpływu na wyniki pomiarów, gdyż wszystkie bez wyjątku doświadczenia wskazują, że efekt cieplny wiązania cementu w okresie pierwszych trzech godzin jest stosunkowo niewielki. To też ekstrapolowanie krzywych na tym odcinku związane być może z błędem nieznacznym. Na rycinie 3 podany jest graficznie przebieg zjawiska dla sześciu zbadanych cementów, pochodzących z różnych cementowni polskich. Na rycinie tej na osi odciętych podany jest czas w godzinach, na osi zaś rzędnych przyrosty temperatur Δt, które wskazują, o ile stopni wzrasta temperatura kalorymetru wraz z zaprawą cementową, gdy reakcja wiązania cementu przebiega adiabatycznie w granicach temperatur 16,5° — 17,5°. Ponieważ we wszystkich badaniach używano tego samego naczynia kalorymetrycznego, tej samej ilości zaprawy i możliwie jednakowych ilości plasteliny do uszczelniania pokrywy, można przypuścić w pierwszem przybliżeniu, że ilości wytwarzanego ciepła są wprost proporcjonalne do każdoczesnych przyrostów temperatury. Z obliczeń wypadło, że wartość cieplna całego układu kalorymetrycznego wynosiła 30,84 *kal*, a ilość zawartego w nim cementu 51,75 *g*, stąd też możemy obliczyć ilość ciepła, wytwarzanego przez 1 *g* cementu w okresie czasu od τ do $\tau + d\tau$:



Rycina 3.

$$\Delta Q = \frac{30,84}{51,75} \cdot \Delta t.$$

Chcąc znaleźć ogólną ilość ciepła, wydzieloną przez 1 *g* cementu w okresie od czasu τ_1 do τ_2 musimy splanimetrować obszar pola, ograniczonego krzywą, osią odciętych oraz skrajnemi wartościami rzędnych τ_1 i τ_2. Możemy jednak przedłużyć lewe części krzywych do przecięcia z punktem zerowym osi współrzędnych, powiększając ogólną ilość wytworzonego ciepła o tę jego ilość, która przypuszczalnie wytworzona została w okresie pierwszych trzech godzin od chwili zarobienie cementu wodą.

W ten właśnie sposób przeprowadzone zostały obliczenia, przytoczone w tablicy I. Pozatem na wykresie podano graficznie wyniki przeprowadzonego planimetrowania. Pola więc prostokątów 1, 2 ... 6 są proporcjonalne do ilości wytworzonego ciepła przez jednostkę masy użytego cementu w okresie pierwszych 35 godzin krzepnięcia.

TABLICA I

NN cementu	Ilość ciepła wydzielonego przez 1 g cementu [4])	Liczby porównawcze
1	14,97	100 %
2	23,70	158,3%
3	28,08	187,5%
4	29,45	196,7%
5	30,52	203,8%
6	44,30	295,9%

Z pośród wymienionych próbek cementu, próbka Nr. 3 zbadana została wielokrotnie przez p. Taczanowską. Z badań tych wynikło, że w oddzielnych doświadczeniach odchylenia poszczególnych punktów na krzywej są stosunkowo nieznaczne i dla danego cementu obserwuje się charakterystyczny dlań kształt „krzywej ciepła krzepnięcia". Przekonaliśmy się również, powtarzając po dwa razy badania próbek Nr. 1 i Nr. 6 oraz reprodukując krzywe w kalorymetrze innego typu (t. zw. przepływowym), że krzywe przytoczone na rycinie 3 uznać trzeba za charak-

[4]) Liczb przez nas otrzymanych nie porównywamy z danemi badaczy amerykańskich, zaznaczymy tylko, że w zasadzie zgadzają się one nieźle z temi wynikami.

terystyczne w warunkach użytego stosunku wody do cementu (31 : 100).

Do obserwacyj szczególnie ciekawych należą mniej lub więcej ostre maksyma, zaobserwowane dla wszystkich zbadanych cementów. W dwóch przypadkach maksyma zaznaczają się tak gwałtownie, (Nr. 1 : Nr. 6), że musieliśmy walczyć z poważnemi trudnościami eksperymentalnemi, aby zbadać możliwie dokładnie przebieg krzywej w tem miejscu. Dlatego też zniewoleni byliśmy powtórzyć doświadczenie z cementami Nr. 1 i Nr. 6, dodając do zaprawy dwie części grubo-ziarnistego piasku. Przekonaliśmy się jednak, że wystarczyło zanotowane przyrosty Δt pomnożyć przez pewien stały współczynnik (np. w jednym przypadku przez 2,7), aby praktycznie zreprodukować krzywą krzepnięcia cementu bez obciążenia go piaskiem.

Okazało się pozatem, że charakterystyczną cechą każdego cementu jest czas, τ_m, po którego upływie pojawia się maksymum wydzielania ciepła. W tablicy II podane są te czasy dla sześciu zbadanych przez nas próbek.

TABLICA II

Czas pojawiania się maksymum krzywej (Δt, τ)

N próbki	τ_m
1	8h 15′
2	11h —
3	13h 30′
4	9h 45′
5	15h —
6	11h —

Na podstawie naszych obserwacyj można przypuszczać, że czas ten może się wahać dla serji doświadczeń, wykonanych w jednakowych warunkach w granicach 30 minut. Dlatego też liczbę powyższą można uważać za charakterystyczną dla danej próbki cementu.

Uwagi ogólne.

Doświadczenia przez nas wykonane miały na celu zapoznanie się z samym zjawiskiem zależności pomiędzy ilością wytwarzanego ciepła, a czasem, który przeszedł od chwili zarobienia cementu wodą. Dlatego też nie wykonywaliśmy równoczesnych badań wytrzymałościowych prób cementu. Z obserwacyj dokonanych wyciągamy dwa wnioski: po pierwsze wydaje się nam, że dalsze badania termochemiczne mogą dostarczyć ciekawego materjału do wyjaśnienia zależności pomiędzy własnościami ogólnemi cementów, a ilością ogólną i przebiegiem procesu wytwarzania ciepła w czasie; po drugie przekonaliśmy się, że aczkolwiek kalorymetr adiabatyczny może być używany do badań tego rodzaju, jednak specyficzne warunki, w jakich się rozwija proces wiązania cementu w pierwszym okresie krzepnięcia, przemawiają raczej za użyciem takich kalorymetrów, któreby się lepiej nadawały do tego celu. Chodzi bowiem o możność utrzymywania temperatury praktycznie na jednym poziomie oraz o możność bezpośredniego notowania krzywych zależności pomiędzy ilością wytworzonego ciepła, a czasem. Orjentacyjne doświadczenie, wykonane z t. zw. kalorymetrem przepływowym, którego konstrukcję opiszemy w najbliższej przyszłości, doprowadziły do stwierdzenia przewagi tego typu kalorymetru do badania pierwszego okresu krzepnięcia cementu. Co się zaś tyczy drugiego okresu przebiegu tej reakcji, to wszystko przemawia za utrzymaniem kalorymetru adiabatycznego z tą jednak modyfikacją jego konstrukcji, którąby umożliwiała wykonanie doświadczeń z użyciem kilkukilogramowych bloków zaprawy cementowej. Badania te są już toku w Zakładzie Chemji fizycznej Politechniki Warszawskiej.

Streszczenie.

1. Zbadano zależność pomiędzy ilością wytwarzanego ciepła w reakcji wiązania cementu, a czasem, który upłynął od chwili jego zarobienia wodą. Ograniczono się przytem do zbadania pierwszego okresu krzepnięcia, trwającego około 30—35 godzin.

2. Wykazano, że każdy rodzaj cementu posiada charakterystyczną „krzywą ciepła krzepnięcia", posiadającą bardzo wyraźnie zaznaczone maksymum, różne dla różnych rodzajów cementu.

3. Porównywając krzywe ciepła krzepnięcia cementu, otrzymane w jednakowych warunkach, przekonano się, że okres czasu do pojawienia się maksymum jest wartością charakterystyczną dla każdego cementu, tak samo, jak i ilość ciepła, która się wytwarza w punkcie, w którym krzywa przechodzi przez maksymum.

4. Przekonano się, że do badania własności termochemicznych cementu w pierwszym okresie krzepnięcia nadaje się lepiej kalorymetr przepływowy, a nie adiabatyczny. Dla badania końcowego stadjum krzepnięcia kalorymetr adiabatyczny może być stosowany z powodzeniem.

SUMMARY.

1. The heat of reaction of cement with water has been studied by the aid of the adiabatic calorimeter constructed by one of the authors. The curves connecting the evolved heat with time have been examined for six cements from six Polish plants.

2. It has been shown that each specimen of cement can be characterised by its own curve (Δt, τ) or (ΔQ, τ) of evolved heat with time (see fig. 3).

3. Each curve is characterised by a maximum and by the time τ_m, at which this maximum appears. For six investigated cements τ_m varied vithin in the limits 8 to 15 hours.

Under constant experimental conditions τ_m can be reproduced with a maximum difference of half an hour.

4. Each cement can be characterised by the maximum of heat production at time τ_m.

5. It has been shown that the adiabatic calorimeter can be used for the investigation of the heat evolved in the reaction of cement with water; it seems, however, that it would be preferable to use a flow calorimeter for the investigation of the first period of the reaction. On the other hand, the adiabatic calorimeter can be applied with success to the examination of the second period of the reaction (30 — 35 hours after mixing of cement with water).

Physico-chemical Laboratory,
The Polytechnic, Warsaw.

O rudach manganowych odkrytych w źródliskach Czeremosza

Minerais de manganèse découverts aux sources du Czeremosz

Juljan TOKARSKI
Zakład i Mineralogji Petragrafji Uniwersytetu Jana Kazimierza we Lwowie

Nadeszło 1 czerwca 1934

Najbardziej na południe wysunięty zakątek polskich Karpat wschodnich w dorzeczu Czeremosza był dotychczas pod względem geologicznym prawie nieznany. Częścią tego obszaru zajął się pod koniec ubiegłego stulecia H. Zapałowicz, który w swoich badaniach geologicznych pokucko-marmaroskich Karpat skartował część krystalicznej masy, występującej między Czarnym Czeremoszem a granicą rumuńską.

W latach od 1929 do 1934 poddany został wymieniony obszar szczegółowym badaniom geologicznym przez specjalną ekspedycję, zorganizowaną i kierowaną przez autora. Prace tej ekspedycji poszły w trzech kierunkach. Zbadano szczegółowo wszystkie ważniejsze krystaliczne elementy, występujące w tym obszarze, ilustrując wyniki badań 86 analizami mikroskopowo-chemicznemi.

Sporządzono geologiczną mapę obszaru w skali 1:25000, dołączając do niej tekst objaśniający. W trzeciej części pracy zestawiono szczegółowo wyniki badań ekspedycji nad kopalinami[1]).

W toku zdjęć geologicznych natrafiono w wymienionym obszarze na dwa ważne złoża użytecznych minerałów. W części jego zachodniej znaleziono w źródliskach potoku Albin, u stóp bazaltowej góry Czywczyn, obfite pokłady substancji należącej do ogniw szeregu grafitowego. W części wschodniej ustalono występowanie znacznych pokładów rudy manganowej między Czarnym a Białym Czeremoszem. Pokłady tej rudy, ze względu na ich ważne znaczenie przemysłowe, zostały opracowane wszechstronnie zarówno w terenie, jakoteż w laboratorjum.

Wyniki tego opracowania zestawiamy poniżej.

Topografja i charakter geologiczny złoża manganowego.

Odkryte złoże rudy manganowej występuje u źródlisk Białego i Czarnego Czeremosza, między potokiem Maskatynem a Strymbą, lewobocznemi dopływami Czeremosza Białego (Perkałabu). Miejsce jego występowania jest dokładnie zaznaczone na załączonym szkicu topograficznym (rycina 1). Jest ono blisko o 1 *km* odległe od wschodniej granicy polsko-rumuńskiej, skąd rozciąga się w kierunku północno-zachodnim na przestrzeni około 3 *km*, w obszarze miejscowości Prełuki i Prełużny. Wymieniony obszar leży w terenie połonin i puszcz leśnych, w granicach średniej wysokości około 1370 *m* nad poziomem morza. Nie wiąże się on w znacznym promieniu z osiedlami żadnemi drogami. Z centrum wschodniej Huculszczyzny, z Żabiego, można się doń dostać ścieżkami wiodącemi przez lasy i połoniny, lub dzikiem bezdrożem wzdłuż nieokiełznanego Czarnego Czeremosza, po pokonaniu odległości około 70 *km*. Najbliższe siedziby ludzkie, w znanem zdrojowisku w Burkucie, są odległe od Prełużnego około 30 *km*.

W badaniach geologicznych zostało ustalone, iż złoże manganowe tworzy rodzaj niecki wypełnionej i podścielonej skałami krystalicznemi (gnejsami, łupkami chlorytowemi, kwarcytowemi i t. p.). Wiek tych skał jest starszy od karpackiego fliszu, na który wymienione krystaliczne elementy zostały w opisywanem miejscu wraz z rudami manganowemi nasunięte.

Genezę tych ostatnich należy wiązać z prastarym osadem morskim wieku przedkarbońskiego, który drogą metamorfozy dynamicznej przeobraził się wraz z otaczającemi go skałami płonemi w elementy krystaliczne. Pierwotne złoże manganowe, najprawdopo-

---

[1]) J. Tokarski, Pasmo gór czywczyńskich, Rocznik Pol. Tow. Geol. 10. 1934 (w druku).

dobniej mieszanina tlenków i wodorotlenków, zostało w ten sposób zmienione w skałę krzemianową, której głównym manganowym składnikiem stał się minerał r o d o n i t. Podczas ruchu wymienionych krystalicznych elementów zostało złoże krzemianowe mechanicznie naruszone, jako masa skalna, wzdłuż której odbywało się przesunięcie dwóch seryj krystalicznych. Obszar, w którym znalazły się w ten sposób zniszczone mechanicznie rudy krzemianowe, dostał się wreszcie w czasach młodszych w sferę działania wód, obfitujących w CO_2 (szczawy alkaliczne). Te wody wgłębne przeobraziły rudę krzemianową w znacznej mierze w rudę węglanową, zawierającą rodonit w resztkach. Przy tej sposobności powstały w złożu manganowem żyły kwarcowe, jako nowotwory, zjawiające się tu wskutek reakcji:



$$MnSiO_3 + CO_2 \rightleftarrows MnCO_3 + SiO_2$$

Rodzaj rury.

Ruda manganowa, odkryta w źródliskach Czeremosza, należy do dwóch gatunków. W miejscach, gdzie pokład wychodzi na powierzchnię ziemi, lub też sięga powyżej poziomu wód gruntowych, zjawia się w ,,czapach'' ruda czarna, będąca mieszaniną tlenków i wodorotlenków manganu. Ten gatunek rudy tworzy czarne bryły, dochodzące niejednokrotnie do znacznych rozmiarów, zbite i znacznej twardości. Wnętrze brył zawiera nagromadzenia wodorotlenków żelaza, żyły kwarcowe oraz resztki nierozłożonych krzemianów manganu.

Ten gatunek rudy ilościowo nie odgrywa w terenie poważnej woli.

Podstawowym składnikiem odkrytego złoża jest inny rodzaj rudy, krzemianowo-węglanowy. Składa się on zasadniczo z trzech minerałów. Przeważającym elementem jest tu węglan manganu, minerał r o d o c h r o z y t (dialogit). Na drugiem miejscu co do ilości występuje krzemian manganu, znany pod nazwą r o d o n i t u. Trzecim wreszcie elementem składowym opisywanej rudy jest k w a r z e c, występujący tutaj w zmiennych ilościach.

Ruda krzemianowo-węglanowa tworzy w odkrytym obszarze zwarte masy, występujące w formie pokładu o zmiennej miąższości. Jej okazy przypominają zasadniczo szare pia-

Rycina 1.
Szkic topograficzno-geologiczny złoży manganowych w źródliskach Czeremoszu.

skowce względnie kwarcyty, od których jednak różnią się wyższym ciężarem właściwym oraz odcieniem barwy, często różowo-oliwkowej (rycina 2).



Rycina 2.
Pokład rudy manganowej.

Skład chemiczny rudy.

Analizie chemicznej poddano oba rodzaje rudy manganowej. Dla uchwycenia pełnego charakteru chemicznego złoża, głównie zaś celem zorjentowania się w jego zmienności, wykonano kilkadziesiąt rozbiorów chemicznych rudy tlenowej i węglanowej. Obraz budowy chemicznej obu gatunków rudy ilustrują podane niżej liczby.

W procentach wagowych	Ruda tlenowa	Ruda węglanowa
SiO_2	0,25	16,90
Fe_2O_3	4,30	4,62
Al_2O_3	0,64	0,48
MnO_2	30,77	—
MnO	28,01	46,92
CaO	1,51	3,00
MgO	1,19	0,11
K_2O	0,04	n. o.
Na_2O	0,20	n. o.
P_2O_5	ślad	0,01
CO_2	9,71	26,03
$-H_2O$	3,99	1,60
$+H_2O$	4,46	n. o.
Cz. nierozp. w stęż. HCl	14,67	—
Suma	99,74	99,67

Pierwiastki metalurgicznie ważne

Mn	41,15	38,02
Fe	3,00	3,23
P	ślad	ślad

Z analizy rudy węglanowej obliczono jej skład mineralny, który przedstawia się następująco w procentach wagowych:

rodochrozyt	61,94
rodonit	16,01
kwarzec	9,57
kalcyt	5,35
tlenki *Fe*, *Mn* i t. p.	7,13

Przytoczone wyżej liczby ilustrują wyraźnie chemiczny i mineralogiczny charakter odkrytych rud manganowych.

Wynika z nich, iż procent *Mn* metalicznego jest w stosunku do rud importowanych do Polski niższy o ± 10%. Opisywane rudy są zatem średnio procentowe. Procent żelaza jest tu niewielki, korzystną zaś cechą jest brak poważniejszych ilości P_2O_5. Do cech ujemnych należy zaliczyć stosunkowo znaczną zawartość SiO_2.

Powyższe cechy dotyczą tych okazów, których analizy zostały przytoczone. W rozbiorach chemicznych serjowych okazało się jednakże, iż skład chemiczny złoża manganowego jest zmienny. Dla zorjentowania się w tej zmienności, zależnej od położenia próbek w złożu, wykonano kilkadziesiąt analiz rudy węglanowej. Wyniki 26-ciu analiz wniesiono na załączony wykres, szeregując je według wzrastającego procentu *Mn*. Ten wykres ilustruje wyraźnie chemiczny charakter złoża. Odczytujemy z niego co następuje (rycina 3):

1. Procent *Mn* jest w złożu zmienny. Zawartość manganu waha się od 24 do 40%, przyczem większość analizowanych próbek okazała zawartość od 30 do 38% *Mn*.

2. Procent żelaza jest nieznaczny; jego zawartość utrzymuje się we wszystkich próbkach mniej więcej w tym samym poziomie.

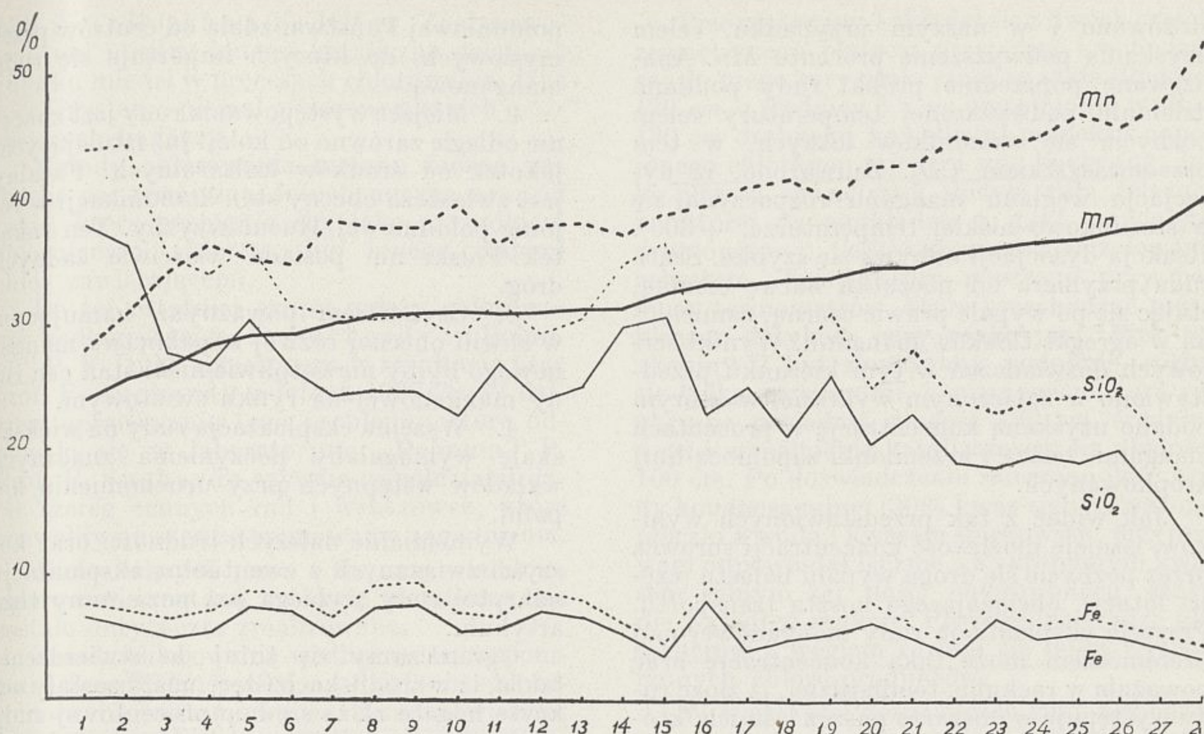
3. Procenty krzemionki są we wszystkich próbkach stosunkowo znaczne, wynosząc średnio około 25%. Należy zaznaczyć, iż analizy najlepsze — o najwyższej zawartości *Mn*, a najniższej SiO_2 — odnoszą się do środkowych partyj pokładu, najgorsze do partyj brzeżnych. W tych ostatnich występuje już znaczny procent SiO_2, a najniższy *Mn*.

Procent fosforu jest naogół niższy od wymogów przemysłowych, określanych dla surowca handlowego. Zaledwie w kilku próbkach osiągnął ten składnik wyższą zawartość, nieprzekraczającą jednakże 0,30%.

Podane wyżej cechy rudy manganowej są przedstawione na wykresie zapomocą linij ciągłych.

Zasoby rudy.

Złoże rudy manganowej zostało stwierdzone, jak to wyżej wspomniano, między potokiem Maskatynem a Strymbą, lewobocznemi dopływami źródliskowej części Białego Czeremosza (Perkałabu). W swej strukturze geologicznej przedstawia ono rodzaj niecki, przykrytej i podścielonej utworami płonemi, należącemi do krystalicznych elementów pasma gór czywczyńskich. Złoże to biegnie w kierunku od północnego-zachodu na południowy-wschód, występując w podanem miejscu w



Rycina 3.
Wykres pierwiastków metalurgicznie ważnych (*Mn, Fe*) oraz SiO_2 w złożu manganowem. Linje ciągłe: surowiec naturalny; linje kropkowane: surowiec wypalony.

prostem przedłużeniu analogicznych złoży bukowińskich, które są do dziś eksploatowane (Jacobeni). Według ścisłych badań ekspedycji oraz opinji geologów krakowskich z prof. J. Nowakiem na czele, długość niecki manganowej wynosi około 3 *km*, jej szerokość około 650 *m*, a średnia miąższość około 4,5 *m*.

Średni ciężar gatunkowy rudy węglanowej okazał się zbliżony do 3,5.

Na podstawie przytoczonych danych obliczono teoretyczne zasoby rudy na mniej więcej 30 000 000 tonn. Z tej liczby drogą odpowiednich, koniecznych redukcyj uzyskano zasoby praktyczne. Odliczono przedewszystkiem z teoretycznych zasobów część złoża, występująca w zachodniej połaci niecki. Stwierdzono w tem miejscu obecność zaburzeń wywołanych czynnikami tektonicznemi jak rozerwanie pokładu, jego wygniecenie i t. p. Średnią miąższość zredukowano do 2 *m*.

Na podstawie takich redukcyj obliczono praktyczne zapasy, które mogą być podstawą eksploatacji na 10 000 000 *t*.

Zasoby te są poważne. Stwierdzają to niżej przytoczone liczby, ilustrujące stan naszej wiedzy o zapasach światowych manganu[1]).

Do krajów, dysponujących najbogatszemi zapasami wspomnianej rudy, należą Rosja, Indje Angielskie, Brazylja i Złote Wybrzeże w Afryce. Kraje te posiadają następujące zasoby rudy manganowej.

1. Rosja
   a) Okręg kaukaski (Cziaturi): 52 438 000 *t*, 50 — 54% *Mn*.
   b) Nikopol: 7 400 000 *t* do 50% *Mn*.
   c) Okręg kaspijski: 6 400 000 *t* — jak Cziaturi.
2. Indje Angielskie.
   Obliczeń brak. Procentowość 50 — 54.
3. Złote Wybrzeże: 10 000 000 *t*.
4. Unja południowo-afrykańska:
   25 000 000 *t* 49 — 60% *Mn*.
5. Brazylja: 10 000 000 *t*, 44 — 50% *Mn*.
6. Polska: 10 000 000 *t*, 30 — 40% *Mn*.

W związku z liczbami podanemi wyżej dla zapasów rud manganowych Polski nadmieniamy, iż odnoszą się one do jednej odkrytej w terenie niecki. Istnieją poważne geologiczne wskazówki, uzasadniające wniosek, iż w rejonie górnego Czeremosza możliwa jest obecność innych gniazd, równie bogatych.

Uwagi ogólne.

Znajomość budowy chemicznej i mineralnej odkrytej rudy manganowej wysunęła zagadnienie jej koncentracji.

Okazało się, iż głównym jej składnikiem jest rodochrozyt (węglan manganu). Wiadomo, iż rudy węglanowe koncentruje się zazwyczaj w miejscu ich występowania zapomocą odpowiedniego wypału. Wypał taki za-

[1]) F. Lohmann, Die Manganerzlagerstätten der Welt. Intern. Bergwirt. Bergtech. **22**, z. 18. (1929).

stosowano i w naszym przypadku, celem uzyskania podwyższenia procentu *Mn*. Analizowane poprzednie próbki rudy poddano działaniu podwyższonej temperatury celem pozbycia się składników lotnych, w tem przedewszystkiem CO_2. Zauważono, iż dysocjacja węglanu manganu rozpoczyna się w stosunkowo niskiej temperaturze, $+300^0$. Reakcja dysocjacji odbywa się szybko. Szara ruda przybiera od początku barwę ciemną, stając się po wypale prawie czarną, zamienioną w agregat tlenków manganu. Wyniki serjowych doświadczeń w tym kierunku przedstawiono w załączonym wykresie, w którym podano uzyskaną koncentrację w procentach manganu, żelaza i krzemionki zapomocą linij kropkowanych.

Jak widać z tak przedstawionych wyników, istnieje możliwość koncentracji surowca przez pozbycie się drogą wypału balastu (części lotnej), obciążającego koszta transportu. Przyszła eksploatacja rudy manganowej nad Czeremoszem może taką koncentrację brać poważnie w rachubę, tembardziej, iż złoże rudy występuje w obszarze puszcz leśnych, które nieprędko będą eksploatowane dla przemysłu drzewnego.

Próby koncentracji opisywanej rudy zostały dokonane również w innym kierunku. Okazało się, iż surowiec manganowy zamienia się po wypale w zespół części miękkich, należących do właściwej rudy oraz twardych, kwarcowych. Istnieje tutaj zatem dalsza możliwość mechanicznego oddzielenia części użytecznych od balastu. Ścisłe badania w tym kierunku nie zostały jeszcze zakończone.

Podając powyższe odkrycie do wiadomości sfer przemysłowych zaznaczamy, iż nie poruszamy na tem miejscu dalszych zagadnień związanych z ewentualną eksploatacją. Nadmienimy tylko ogólnie, iż taka eksploatacja napotka niewątpliwie na początkowe poważne trudności. Do takich trudności zaliczamy:

1. Niekorzystne położenie geograficzne odkrytego złoża. Występuje ono na granicy południowej Państwa, zdala od centrów przemysłowych, do których importuje się rudę manganową.
2. Miejsce występowania rudy jest znacznie odległe zarówno od koleji już istniejących, jakoteż od środków kulturalnych. Fatalny jest zwłaszcza obecny stan komunikacji w rejonie południowej Huculszczyzny. Ten zakątek Polski nie posiada właściwie żadnych dróg.
3. Czynnikiem poważnym, hamującym w chwili obecnej rozwój kopalnictwa manganowego byłby niewątpliwie niski stan cen rudy manganowej na rynku światowym.
4. Wszelka eksploatacja rudy na większą skalę wymagałaby poczynienia znacznych wkładów wstępnych przy uruchomieniu kopalni.

Wymienianie dalszych trudności oraz korzyści związanych z ewentualną eksploatacją odkrytej rudy wybiega już poza ramy tego artykułu.

Ograniczamy się tutaj do stwierdzenia faktu, iż w źródliskach Czeremosza zostały odkryte bogate złoża średnio-procentowej rudy manganowej, typu węglanowego, wskutek czego wzrósł stan naszej wiedzy o bogactwie narodowem Rzeczypospolitej.

ZUSAMMENFASSUNG.

Uber ein Manganerzvorkommen im Quellgebiete des Czeremoszflusses in Polen.

Im Quellgebiete des Czeremoszflusses wurden in letzter Zeit bedeutende Manganerzvorräte entdeckt. Das bereffende Erz, grundsätzlich ein Dialogitgestein, welches metasomatisch aus einem metamorphen Rodonitgestein hervorgegangen ist, wurde von einer speziellen geologischen Expedition, unter der Leitung des Verfasses, entdeckt.

Nach dem mikroskopisch-chemischen Befunde gehört das genannte Erz einer Carbonatstufe an, welche im Mittel etwa 35% *Mn* aufweist. Das Erz lässt sich durch Aufrösten koncentrieren, wodurch man ein im Mittel etwa 45%-iges Material erhält. Die Vorräte des Erzes betragen nach den durchgeführten Berechnungen etwa 10 Milionen Tonnen. Praktisch ungünstig erscheint der allzugrosse SiO_2 Gehalt. der im Mittel ungefähr 25% beträgt.

Chlorowanie Metanu

Chloruration du méthan

Z. TOMASIK

Laboratorjum: Państwowej Fabryki Olejów Mineralnych

Nadeszło 7 czerwca 1934

Ze znalezieniem nieprzebranych bogactw metanu w szybach gazowych i naftowych, wzmogło się zainteresowanie dla chlorowania metanu. Usiłowania w tym kierunku idące, przewidywały użycie chloro-metanów wprost jako takich, do ekstrakcji tłuszczów, jako rozpuszczalników, do metylowania w syntezach organicznych, bądź też jako materjałów wyjściowych do otrzymania alkoholu, formaldehydu, eteru i t. p.

Badania nad chlorowaniem metanu doprowadziły do wypracowania szeregu metod. Obecnie jesteśmy w posiadaniu około 40 patentów z tej dziedziny. Jednymi z pierwszych

byli S. Tołłoczko i K. Kling. Zaobserwowali oni między innemi kataliczne działanie chlorku miedzi w procesach chlorowania, fakt wykorzystany niemal przez wszystkich późniejszych badaczy.

Metody chlorowania metanu można podzielić na: termiczne, fotochemiczne, oraz na takie, które posługują się, jako czynnikiem chlorującym, chlorem, lub innemi ciałami chlor zawierającemi.

Do tej ostatniej grupy należy chlorowanie według patentu E. Suchardy i „Polminu" P. F. O. M. zgłoszonego w rezultacie prac prof. E. Suchardy w latach 1927/28. W dalszem opracowaniu tego problemu, które odbywało się w laboratorjum „Polminu" P. Prof. E. Sucharda czynnie współdziałał dając szereg cennych rad i wskazówek, które pozwoliły na szersze opanowanie zagadnienia.

Mimo licznych prac, o ile nam wiadomo, chlorowanie metanu na skalę techniczną nie zostało dotychczas zrealizowane.

Zasada chlorowania według wyżej wspomnianego patentu, polega na działaniu chlorowodoru na metan, wobec tlenu powietrza, przy użyciu chlorku miedzi jako katalizatora. Reakcja da się pomyśleć, jako składająca się z dwu procesów, a mianowicie: tworzenie się chloru, tak jak to ma miejsce w metodzie Deacona i działanie chloru in statu nascendi, na metan z wytworzeniem chloropochodnych. W porównaniu z innemi metodami, ta posiada tę wyższość, że daje zupełne bezpieczeństwo pracy, w dowolnem ustosunkowaniu się wzajemnem gazów reagujących, bez obawy wybuchu, opiera się na tańszym surowcu, wreszcie nie powstaje tutaj mieszanina czterech możliwych chlorometanów, lecz niemal wyłącznie czterochlorek węgla.

Doświadczenie wykonano na aparaturze, której schemat podaje rycina 1.

Aparatura składa się ze zbiorników na gaz, powietrze i chlorowodór. Przepływy gazów mierzono zegarami, rotametrem i dyszkami. Gazy wchodziły najpierw do większej flaszki ze stężonym kwasem siarkowym, skąd osuszone i wymieszane szły do pierwszej rury reakcyjnej. Po przejściu przez nią, gazy, których część już przereagowała, oddawały powstałą w reakcji wodę, w postaci stężonego kwasu solnego, poczem wprowadzano je do drugiej rury reakcyjnej, do której doprowadzono drugą porcję metanu i powietrza, celem wyzyskania chlorowodoru, który nie przereagował. Po opuszczeniu drugiego pieca gazy, po wykropleniu wody (jako kwasu solnego), przechodziły przez szereg płóczek dla zatrzymania chlorowodoru, dalej przez płóczkę z kwasem siarkowym celem usunięcia wody, wreszcie przez absorbery z węglem. Na końcu aparatury umieszczono pompę próżniową, której zadaniem było ułatwienie przepływu gazom.

Piec reakcyjny 1 składał się z dwóch części: zewnętrznego płaszcza grzejącego i wchodzącej do niego rury reakcyjnej ze szkła długości 170 *cm*, a średnicy 5,5 *cm* wypełnionej wzdłuż 130 *cm* drobnemi kawałkami pumeksu napojonego chlorkiem miedzi i solą kuchenną. Jako płaszcz zewnętrzny służyła rura żelazna, na której na podkładzie z miki, nawinięto drut oporowy. Całość zzewnątrz zaizolowano asbestem. Temperaturę mierzono przy pomocy termometrów, które przechodząc przez płaszcz dotykały rury reakcyjnej. Piec reakcyjny 2 był zbudowany podobnie, różnił się tylko wymiarami, a mianowicie: rura reakcyjna posiadała długość 130 *cm*, średnicę 4 *cm* i wypełnienie katalizatorem na długości 100 cm. Po doświadczeniu mierzono ilość wody kondensacyjnej (30% kwas solny), ważono płóczki z wodą i kwasem siarkowym, przyrost wagi odpowiadał łącznie z wykroplonym kwasem solnym tej ilości chlorowodoru, który nie wszedł w reakcję. Przyrost na wadze absorberów z węglem równał się ilości wytworzonych chloro-produktów.

W większości doświadczeń gazy wchodzące w reakcję posiadały skład: 0,2 *l/min* metanu, 1,8 *l/min* powietrza i 0,9 *l/min* chlorowodoru. Do gazów po przejściu przez piec pierwszy, dodawano mieszaninę 10-cio procentową metanu z powietrzem, w ilości 0,62 *l/min*. Część wykonanych doświadczeń podaje tablica I.

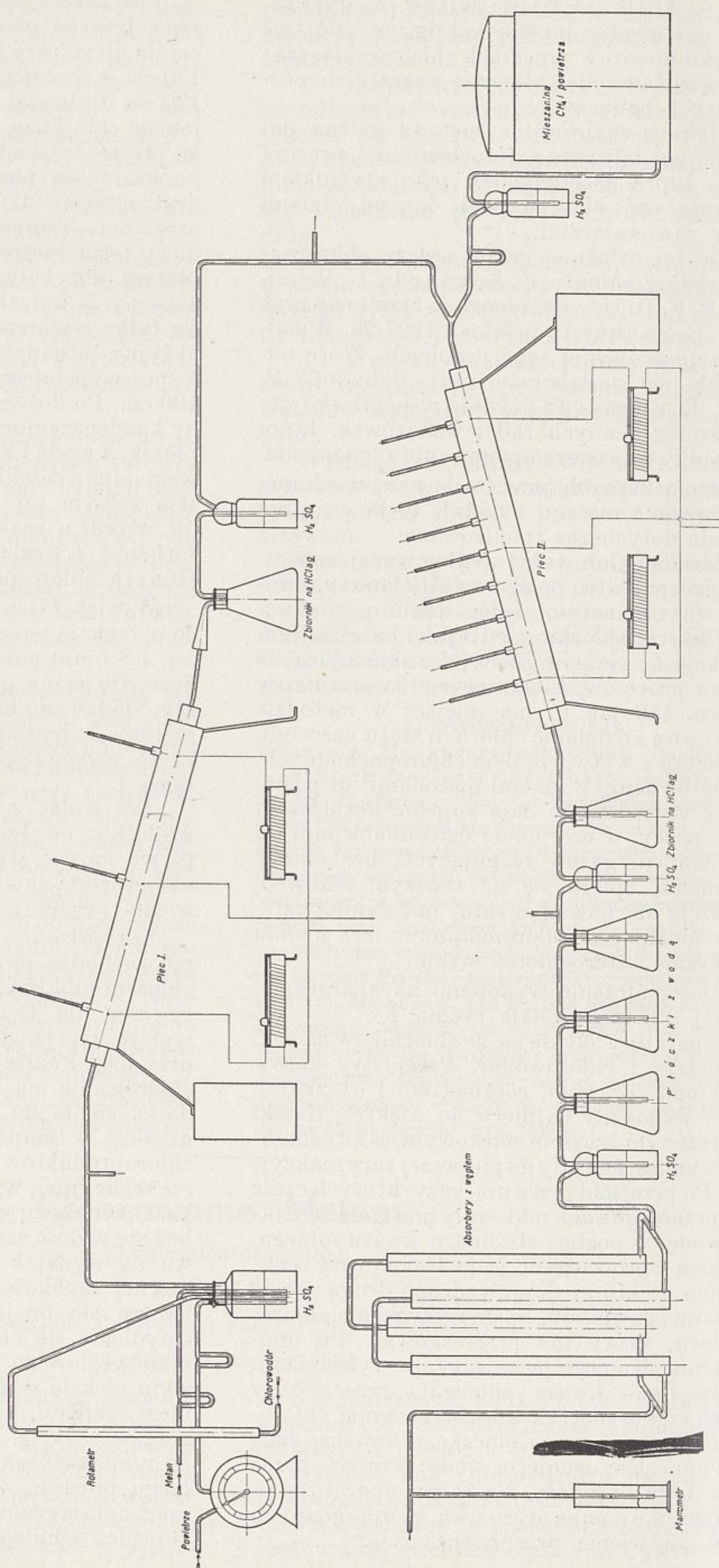
Jak widać z tablicy, zbadano zależność wydatku: od temperatury, szybkości przepływu gazów, wpływu rozcieńczenia gazami obojętnemi, składu gazów, kolejności ustawienia pieców i t. p.

Stwierdzono, że obok procesu chlorowania zachodzą procesy zmydlenia powstałych chloroproduktów, występujące tem intensywniej, im temperatura chlorowania jest wyższa. Optymalna temperatura reakcji leży przy 400°. Poniżej tej temperatury, np. w 340° chlorowanie ma wprawdzie miejsce, ale wydatek spada do połowy tego, jaki daje się uzyskać w temperaturze 400°. Absorbowanie chloroproduktów powstałych w pierwszej rurze reakcyjnej, wydatku nie polepszyło. Szybkość przepływu gazów reagujących może wahać się w dość szerokich granicach, bez wpływu na wydatek, byle utrzymać się poniżej pewnej szybkości maksymalnej, przy której tworzą się miejscowe ogniska, powodujące zmydlenie się chloroproduktów do bezwodnika węglowego i chlorowodoru, co w końcowym efekcie wygląda tak, jak gdyby metan uległ spaleniu, a chlorowodór nie wszedł wogóle w reakcję. Rozcieńczenie gazami obojętnymi w stosunku 1:1 nie odbiło się na przebiegu procesu. Zwiększenie ilości metanu w mieszaninie gazów powoduje wzrost wydatku. Również zmniejszenie ilości chlorowodorów

przy danej ilości powietrza i metanu podwyższa wydajność chloropochodnych. Stwierdzono, że przez odpowiedni dobór składu gazu i temperatury, można bieg chlorowania tak regulować, że głównemi wytworami są dowolnie lekkie lub ciężkie chloropochodne. Te ostatnie otrzymywano wówczas, gdy do drugiego pieca reakcyjnego nie doprowadzono dalszej porcji powietrza i metanu. Wreszcie zauważono, że przekrój rury nie pozostaje bez wpływu na przebieg doświadczenia. Zmieniając kolejność pieców, a mianowicie, skoro jako pieca pierwszego użyto mniejszej rury 2, zaobserwowano tworzenie się miejscowego ogniska. W pewnem miejscu rury mimo energicznego chłodzenia reakcja chlorowania poczęła przebiegać tak gwałtownie, że następowało przetopienie się rury. Wreszcie zauważono, że reakcja przebiega w głównej masie w rurze pierwszej. Drugi piec polepsza wydatek już tylko nieznacznie.

O charakterze powstałych przy chlorowaniu produktów mówi podana niżej tablica II. Pomimo, że posługiwano się niemal czystym metanem, wolnym od wyższych homologów, powstawały chloroetany.

Tworzenie się miejscowych ognisk na katalizatorze spowodowało, że postanowiono zmusić gazy do reagowania na możliwie wielkich powierzchniach i obniżyć pojemność cieplną wypełnienia pieca. Kwestję tę rozwiązano w ten sposób, że zamiast kawałeczków pumeksu jako nośnika dla katalizato-



Rycina 1. Schemat małej aparatury do chlorowania metanu.

TABLICA I.

Numer doświadczenia	Do pieca 1 wprowadzono ogółem gazów *l/min.*	Czas trwania doświadczenia	Wprowadzono chlorowodoru w *l/min.*	Powstało chloroproduktów w % na wagę wprowadzonego chlorowodoru	W przeliczeniu na 1 *godz*				Temperatura pieców	Jako pierwszej użyto rury	UWAGI
					wody kondens. (*ca* 30% *HCl aq*) po przejściu przez piec 1	powstało cm^3 przez piec 2	zaabsorbowano *g* chlorowodoru w płóczkach z wodą	chlorowodoru wprowadzono *g*			
1	3	90	1	44,5	35	8	35	84	390^0	W	
2	3	60	1	48,5	38	4	30	86	400^0	,,	
3	3	60	1	49	32	8	32	88	400^0	,,	
4	3	90	1	44,5	35	9	36	90	400^0	,,	Absorbcja dwufazowa
5	3	90	1	46,5	34	10	32	90	400^0	,,	,, ,,
6	1,5	120	0,5	47,5	31	12	34	86	400^0	,,	Szybkość o połowę mniejsza
7	6	30	2	47	31	7	35	87	400^0	,,	Szybkość przepływu gazów 2-krotna
8	3	60	1	27	37	11	45	82	400^0	M	Wydatek spadł wskutek utworzenia się miejscowego ogniska na przestrzeni między dwoma termometrami
9	3	60	1	37	34	7	45	92	400^0	,,	
10	3	60	1	33	36	11	50	96	400^0	,,	
11	3	45	1	41	28	21	31	78	400^0	,,	Umieszczono dodatkowe termometry na rurze. Doświadczenie przerwano w momencie kiedy zauważono nagły wzrost temp. w pewnem miejscu rury. Nagły wzrost temperatury miał miejsce już w 25 *min* trwania doświadcz.
12	3	25	1	47	30	11	21	85	400^0	,,	
13	3	30	1	31	38	6	42	77	380^0/428^0	,,	Doświadczenia zaczynano w temperaturze 380^0. W krótkim czasie temperatura wzrastała powyżej 420^0, tworzyło się wewnątrz ognisko
14	3	30	1	27	32	11	47	74	380^0/425^0	,,	
15	3	30	1	35	35	7	44	85	380^0/420^0	,,	
16	4	45	1	46	26	15	38	90	380^0/420^0	,,	Gazy rozcieńczano azotem (1 *l/min*, mimo to temperatura wzrosła
17	2	60	0,5	44	22	23	40	95	390^0	,,	Gazy rozcieńczono azotem i puszczano z szybkością o połowę mniejszą ½ *l/min*
18	2	60	0,5	47	23	16	36	93	380^0	,,	
19	3	30	1	48	36	11	34	95	375^0 400^0	W	Pierwszy piec grzano do temperatury 375^0, drugi do 400^0
20	3	30	1	51	36	—	34	79	370^0	,,	Chlorowano tylko na rurze 1
21	3	30	1	48	31	—	26	79	360^0	,,	,, ,, ,, ,, ,,
22	3	30	1	38	21	—	38	73	350^0	,,	,, ,, ,, ,, ,,
23	3	30	1	26	15	—	49	80	340^0	,,	,, ,, ,, ,, ,,
24	3	30	1	43	20	26	40	93	350^0 400^0	M	Rurę I grzano do temp. 350^0 r. II do 40^0
25	3	30	1	45	18	27	41	96	340^0 400^0	,,	,, ,, ,, ,, ,, 340^0 ,, ,, ,, 400^0
26	3	30	1	49	20	21	32	88	360^0 400^0	,,	,, ,, ,, ,, ,, 360^0 ,, ,, ,, 400^0
27	3	200	1	42	35	12	39	91	380^0 400^0	W	
28	1,5	420	0,5	46	24	6	38	84	380^0 400^0	,,	Gazy przepuszczano z szybkością o połowę mniejszą
29	2,4	150	0,6	63	29	4	8	49	380^0 400^0	,,	Zmniejszono ilość chlorowodoru w mieszaninie gazów
30	2,4	60	0,6	60	27	4	10	50	380^0 400^0	,,	,, ,, ,, ,, ,, ,,
31	2,4	90	0,6	61	28	4	10	53	380^0 400^0	,,	,, ,, ,, ,, ,, ,,
32	2,4	150	0,6	60	32	3	8	47	380^0 400^0	,,	Do drugiej rury doprowadzono zamiast 10% mieszaniny metanu z powietrzem, tylko powietrze
33	2,4	150	0,6	57	22	5	10	47	380^0 400^0	,,	

ra, zastosowano płytki azbestowe, ułożone na statywach z płytek szklannych. Po szeregu doświadczeń na małą skalę z wspomnianą modyfikacją, postanowiono przeprowadzić próbę z większemi ilościami gazów.

Doświadczenia wykonano na aparaturze odpowiednio większej.

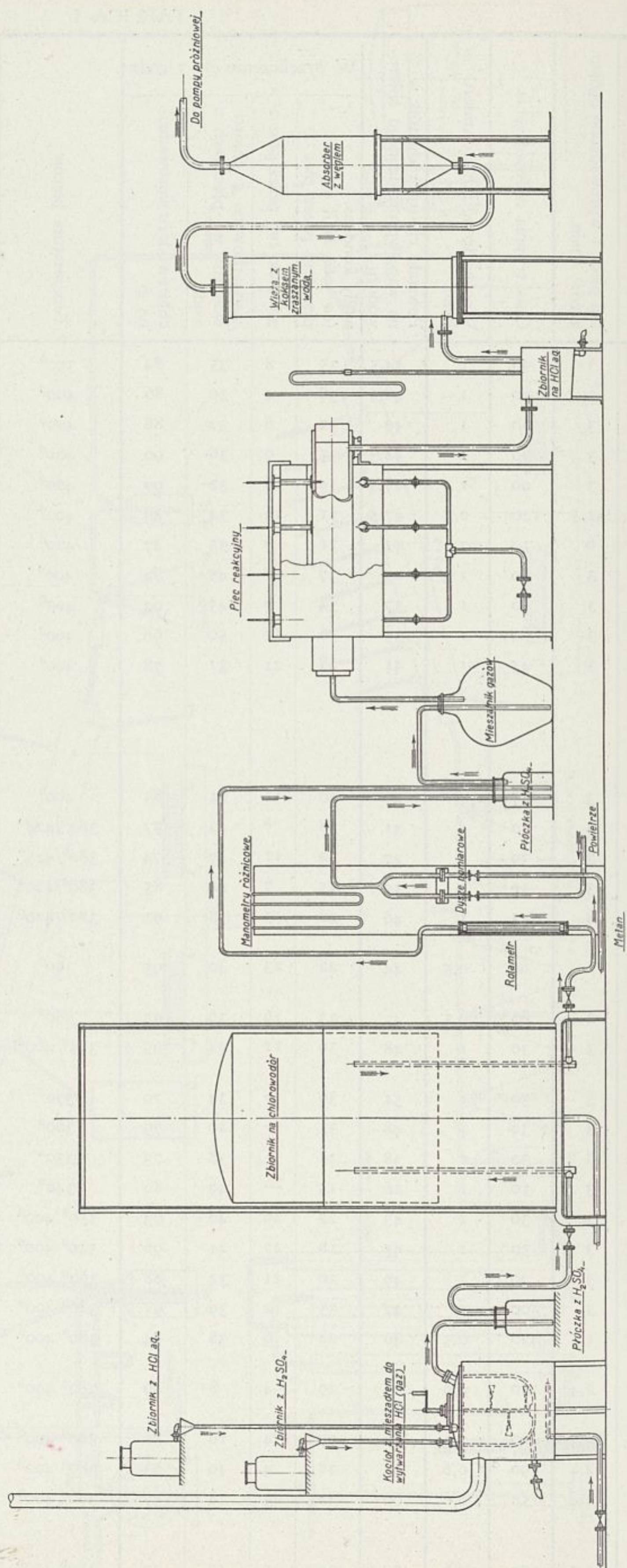
Aparatura, której schemat przedstawiono na rycinie 2, składała się z urządzenia do wytwarzania chlorowodoru, przyrządów pomiarowych dla gazu, mieszalnika, pieca reakcyjnego, zbiornika na wykroplony kwas solny, wieży wypełnionej koksem zraszanym wodą, płóczki z kwasem siarkowym, absorbera z węglem i pompy próżniowej.

Piec reakcyjny składa się z komory reakcyjnej i osłony z blachy żelaznej, wyłożonej azbestem. Komorę grzano palnikami gazowemi. Komora reakcyjna była to rura kwarcowa, o długości 170 *cm* i średnicy 16 *cm* posiadająca cztery wiercenia na termometry. Umieszczono ją w pochwie z grubej rury żelaznej, o średnicy ok. 15 *mm* większej. Rura ta miała za zadanie rozprowadzać lepiej ciepło palników, któremi od spodu grzano. Ogrzewanie rury miało miejsce tylko na długości 110 *cm*, tak że właściwa przestrzeń reakcyjna wynosiła 22 *l*, nie uwzględniając pojemności wypełnienia. Katalizator umieszczono na płytach azbestowych 1 *mm* grubości, te zaś na trzech statywach z szybek o grubości 2 *mm*. Każdy statyw składał się z 20 płytek ułożonych nad sobą, o wymiarach: długość 30 *cm* szerokość kolejno: 6, 5, 7, 8, 11, 11, 13, 13, 14, 14,5, 14,5, 14,5, 14,5, 14, 13, 13, 11, 11, 8, 7, 6,5 *cm*.

Wyniki kilku doświadczeń podano w tablicy III.

W doświadczeniach stosowano ilości gazów 10-ciokrotnie większe od tych, z jakiemi pracowano na aparaturze mniejszej. Bliższe dane uwidocznione są w tablicy.

Niski wydatek chloroproduktów w doświadczeniach X, XI i XII tłómaczy się tem, że wskutek popękania szybki opa-



Rycina 2. Schemat aparatury większej do chlorowania metanu.

TABLICA II.

Węgiel pochodził z doświadczenia Nr.	Ciężar gatunkowy chloroproduktów po wydystylowaniu parą wodną	100 cm^3 chloroproduktów dystylowało w temperaturze												
		55⁰	60⁰	65⁰	70⁰	75⁰	80⁰	85⁰	90⁰	95⁰	100⁰	105⁰	110⁰	115⁰
24, 25, 26 i 27	1,525	3	6	15	40	74	90	94	95					
28	1,535	1,5	8	16	32	69	76	90	95					
29, 30 i 31	1,54	0,6	2,7	9	30	60	77	84	86	88	90			
32 i 33	1,57						25	42	58	67	75	78	82	88

TABLICA III.

Nr. doświadczenia	Ilość chlorowodoru l/m	Ilość powietrza l/m	Ilość metanu l/m	Powstało chloroproduktów w % wprowadzonego chlorowodoru	Otrzymano wody kondens. (30% HCl aq/cm^3)	W ciągu godziny powstało chloroproduktów g	Temperatura trzymała się w granicach	Analiza gazów (% CO_2 i O_2)
X	5	10	1	26	125	124	470⁰	CO_2 1,5 2 2 O_2 8,5 7,5 7,2
XI	5	10	2	29	100	140	480⁰	CO_2 2,4 2,6 2,6 O_2 8,6 7 5,8
XII	5	10	1	25,5	120	125	420⁰ — 430⁰	CO_2 1,0 0,9 1 O_2 15 12,7 12,4
XIII	4	10	1,5	54	125	206	400⁰ — 420⁰	CO_2 1,4 2 2 O_2 9,4 7,2 7,5
XIV	4	15	2	69	165	265	440⁰ — 430⁰	CO_2 2,2 1,6 1,8 O_2 8,2 10,8 9
XV	8	30	4	60	220	445	390⁰ — 450⁰	CO_2 1 1,2 O_2 11 8,8
XVI	8	30	4	19	60	145	360⁰	CO_2 0,4 O_2 15,6
XVII	8	30	4	30	100	230	400⁰ — 410⁰	CO_2 0,2 0,6 O_2 17,8 12,8
XVIII	8	30	4	57	225	435	440⁰ — 430⁰	CO_2 1,2 1,4 O_2 10,2 10,4
XIX	8	30	4	61	240	465	460⁰ — 470⁰	CO_2 1,5 O_2 10,5

dały na dno rury. Tworzył się szeroki kanał, przez który płynęły gazy zamiast przechodzić całym szeregiem strug, nadto szereg płytek napojonych katalizatorem nie spełniał swego zadania.

Co się tyczy wielkości powierzchni katalitycznej zaobserwowano, że zbyt mała powierzchnia sprawia, że część gazów nie styka się z katalizatorem, wobec czego dla reakcji zostaje stracona, z drugiej strony na 1 cm^2 katalizatora w danym czasie przypada zbyt wielka ilość gazów, skutkiem czego temperatura katalizatora wzrasta zbyt wysoko, co pociąga za sobą rozpady hydrolityczne chloroproduktów. Ten ostatni moment sprawia, że nie jest obojętny sposób ułożenia katalizatora np. korzystniejszem jest zastosowanie rury krótszej a szerokiej, z kilkoma płytkami z katalizatorem, umieszczonemi nad sobą, niż jednej rury długiej o małej średnicy, z jedną tylko płytką, o powierzchni równej sumie powierzchni płytek rury szerokiej. Niestety użycie zbyt szerokiej rury nie jest znów wskazane ze względu na trudność równomiernego ogrzewania.

W doświadczeniu XIII umieszczono katalizator na płytkach szklannych, o długości tylko 15 *cm*. Dzięki temu uwolniono się od niepożądanego pękania płytek. Wydatek wzrósł dwukrotnie. Ilość bezwodnika węglowego pozostała ta sama, mimo wzrostu wydatku chloroproduktów, co dowodzi, że pro-

cesy zmydlania przebiegały mniej intensywnie.

Przez podwyższenie zawartości metanu w mieszaninie gazów, otrzymano dalszy wzrost wydatku (doświadczenie XIV).

W doświadczeniu XV przepływ gazu zwiększono dwukrotnie, mimo tego wydatek utrzymał się na wysokości poprzedniej.

Chcąc zbadać możliwość temperowanie szybkości przebiegu reakcji, ze względu na trudny do opanowania efekt kaloryczny, drogą prowadzenia chlorowania w dwu stadjach, a mianowicie zrazu w temperaturze niższej, tak aby część gazów przereagowywała, poczem następowałoby dochlorowywanie pozostałych gazów w temperaturze wyższej, przeprowadzono doświadczenia XVI i XVII kolejno w temperaturze 360° i 400°. Wydatki chloroproduktów naturalnie spadły. Znamienna jest zawartość bezwodnika węglowego i tlenu w gazach poreakcyjnych.

W końcu chlorowano celowo w wyższej temperaturze aby przekonać się, czy uda się prowadzić bieg reakcji bez utworzenia miejscowych ognisk (doświadczenie XVII i XIX).

Doświadczenia na większej aparaturze pozwalały otrzymać gładko, bez trudności w opanowaniu ciepła reakcji, około 0,5 *kg* chloroproduktów (w tem ok. 90% czterochlorku węgla) na godzinę.

Reasumując powyższe należy stwierdzić, że chlorowanie metanu przebiega łatwo z dobrym wydatkiem, jak długo nie przekroczy się pewnych optymalnych warunków temperatury i szybkości przepływu gazów. Przebieg reakcji zależy w wysokim stopniu od sposobu ułożenia katalizatora. Decydującym momentem należytego biegu procesu jest zapobieżenie tworzeniu się miejscowych ognisk, w konsekwencji których następują zmydlenia chloroproduktów. Jeżeli idzie o konstrukcję pieca na skalę techniczną, to kwestja doprowadzenia ciepła reakcji wysuwa się na plan pierwszy. Zadanie to jednak nie jest proste, ze względu na trudności materjałowe. W obecnej chwili nie posiadamy tanich materjałów nadających się do zbudowania aparatury, odpornej w wyższej temperaturze na działanie chloru, chlorowodoru i pary wodnej. Z tej przyczyny przestrzeń reakcyjna nie może być skombinowanej budowy, lecz możliwie prosta i ściany jej muszą się dawać łatwo wymieniać. Nadto komora nie powinna być zbyt wielka, ze względu na wyrównanie się temperatur.

W obliczeniach rentowności procesów chlorowania metanu, przy uwzględnieniu wydatków jakie dotychczas otrzymywano, podstawowym elementem jest ocena najdroższego surowca, t. j. chloru. Aczkolwiek chlor w przemyśle jest często materjałem odpadkowym, to jednak cena jego jest wysoka. Dla rafinerji tak wielkiej jak „Polmin", który na własne potrzeby zużywa znaczne ilości ługu, przy tanim prądzie własnym i taniej solance na miejscu, kalkuluje się postawienie elektrolizera typu Siemens-Billiter, który pozwala na wytworzenie ługu wprost o koncentracji takiej, jakiej używa się do neutralizowania kwaszonych olejów i nafty. Produktem ubocznym w procesie elektrolizy solanki jest chlor i wodór, występujące w stosunku stechiometrycznym.

W odpowiednio skonstruowanem urządzeniu z gazów tych możemy syntetyzować chlorowodór, a ten użyć do chlorowania opisaną metodą.

Przeprowadzone wstępne kalkulacje pozwalają rokować produkcji chlorometanów na tej drodze pomyślne rezultaty.

LITERATURA:

Metody termiczne z użyciem chloru drobinowego:

Berthelot. Ann. Chim. phys. (3) **52,** 97 (1860).

Dumas. Ann. Chim. phys. **33,** 187. (1840).

Damoisseau. Jahresbericht, 376, (1881).

Regnault. Ann. Chim. **35,** 328, (1840).

Tołłoczko, Kling. Rozpr. Akad. Umiej. **52,** 295, (1912).

Tołłoczko, Kling, Hausman, Gruszkiewicz. Pat. austr. 58273 (1913).

Philips. Trans. Am. Phil. Soc. 17.III. 210.

G. W. Jones i Allison. Ind. Eng. Chem. **11,** 639 (1918).

Pfeifer, Mauthner, Reitlinger. Journ. prakt. Chem. (2), **99,** 239 — 242 (1919) Eug. P. 157253 (1921). Chem. Zentr. II 1061 (1921).

Burrit, Samuel Lacy. Bureau of Mines 255 (1921).

Deutsche Gold-Silberscheide Anstalt. Patent niem. 422350 (1925). Pat. austr. 103914 (1926).

Holzverkohlungs-Industris A. G. Pat. niem. 378137 (1920) 1923.

George O. Curme. Pat. amer. 1422838 (1920) 1922, Chem. Zentr. I. 2821 (1924).

Holzverkohlungs-Industrie A. G. Pat. niem. 393550 (1921) 1924, Chem. Zentr. II, 1021.

Carnie B. Carter, Albert E. Coxe. Pat. amer. 1572513 (1923) 1926, Pat. ang. 245991 (1925) 1926 Pat. franc. 597678 (1925). Chem. Zentr. I. 2838 (1926).

Holzverkohlungs-Ind. A. G. E. Krause i K. Roka. Pat. amer. 1591984 (1924) 1926. Chem. Zentr. II. 1583 (1926).

S. Karpen Bross. Pat. niem. 472421 (1925) 1929.

E. Gremli. Pat. austr. 108424 (1924) 1927. Pat. austr. 108242 (1924) 1927. Chem. Zentr. I. 1229 (1928).

Metody fotochemiczne.

Walter J. Z. angew. Chemie **23,** 178 (1910). Pat. niem. 222919 (1909).

Tołłoczko. Rozpr. Akad. Umiej. **52** A 307 (1912).

Baskerville i Riederer. Z. angew. Chemie **26,** 575 (1913).

Clyton, W. Bredford. J. Ind. Eng. Chem. **8.** 1090 (1916).

Harrey Whiston I. Chem. Soc. Trans. 117183—190 (1920).

R. Leiser i F. Ziffer. Pat. austr. 89298 (1919) 1933. Chem. Zentr. II. 995 (1923).

Walter O. Snelling Pat. amer. 1271790, 1296823 (1913) 1420346, 1421733 (1922).

Alloformia Pat. franc. 586582 (1924).

Metody stosujące wyładowania elektr.:
E. Szarrassy. Pat. niem. 336205 (1918). Chem. Zentr. 384 (1912).
C. Baskerville i S. Riederer Z. ang. Chem. (1913) 575.
Szarrassy, Pfeiffer. Pat. niem. 242570.
Metody bez użycia chloru drobinowego:
Hochstädter. Pat. niem. 292089 (1914).
Luck, Schleede, Ber. **55** (1922). Chem. Zentr. 400 (1923).
Holzverkohlungs-Ind. A. G. Pat. ang. 195345 (1922). Chem. Zentr. 1866 (1924).
Tizard Chapman, Taylor. Pat. ang. 241293 (1922) 1924.
Holzverkohlungs-Ind. A. G. Krause, Roka. Pat. amer. 165481 (1928).
Sucharda, Polmin. Pat. pol. 11910 (1928), 11909 (1929).

ZUSAMMENFASSUNG.

Die Chlorierung von Methan.

Es wurde die Chlorierung von Methan mit Luft und Chlorwasserstoff in Gegenwart von Kupferchlorid als Katalysator untersucht.

Die Abhängigkeit der Ausbeute von der Temperatur, der Strömungsgeschwindigkeit der Gase, der Lage des Katalysators, den Dimensionen der Röhre u. s. w. wurde studiert.

Es wurde festgestellt, dass neben der Chlorierung auch Verseifungsprozesse der Chloroprodukte stattfinden.

Es wurde beobachtet, dass die Reaktion derart beeinflusst werden kann, dass entweder Chloroform, Tetrachlorkohlentoff oder Chlorderivate von Homologen des Methans entstehen.

Die Versuche wurden zuerst auf einer kleineren und dann auf einer grösseren Apparatur durchgeführt, welche Ausbeuten an Chlorderivaten in Beträgen von *ca* 0,5 *kg* pro Stunde zu erhalten erlaubte.

Laboratorium der Staatlichen Mineralölfabrik
„POLMIN"
Drohobycz — Polen.

Teorja powstawania benzantronu z antrachinonu i gliceryny

Théorie de la formation du benzanthrone á partir de l'anthraquinone et de la glycérine

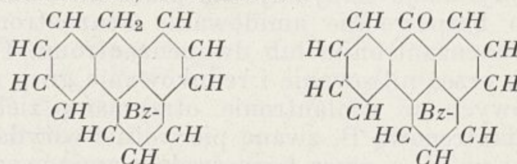
J. S. TURSKI

Zakład Technologji Wielkiego Przemysłu Chemicznego Organicznego i Farbiarstwa Politechniki Warszawskiej

Nadeszło 26 maja 1934

Benzantron odegrał znaczną rolę w dziedzinie techniki i teorji barwników. W dziedzinie teorji przyczynił się do obalenia poglądu o konieczności azotu w cząsteczce barwnika przy powstawaniu barwy niebieskiej. Barwniki otrzymywane z benzantronu barwy wybitnie niebieskiej zupełnie nie zawierają azotu. W dziedzinie techniki benzantron jest produktem wyjściowym dla otrzymywania szeregu bezkonkurencyjnych barwników kadziowych indantrenowych grupy antrachinonu. Tak np. zielenie otrzymywane z pochodnych benzantronu, świetnością barwy i odcienia przewyższają najżywsze barwniki zasadowe względnie trójfenilometanowe. Teoretycznie otrzymano z benzantronu i jego pochodnych około kilkuset barwników, z których na rynku utrzymało się około kilkunastu barwników kadziowych, a kilkanaście z nich pojawiło się przelotnie, wyparte następnie przez lepsze indywidua tej samej grupy. W większości wypadków barwniki te konkurują między sobą w grupie barwników indantrenowych, gdyż dla innych barwników indantrenowych antrachinonowych możliwości tych jest niewiele. Największą popularnością cieszą się granaty marynarskie, zielenie, fiolety i czernie grupy benzantronowej. Defektem kolorystycznym tej grupy barwników, jest ich własność niebieszczenia przy odwadnianiu włókna bawełny. Wybarwienia barwnikami kadziowemi grupy benzantronowej pod wpływem żelazka lub źródła ciepła, a nawet na słońcu, w miarę utraty normalnej ilości wody względnie wilgoci włókna bawełnianego, przechodzą stopniowo wszystkie zmianę zabarwienia ku niebieskiemu aż ku zielonkawoniebieskiemu. Zabarwienia te są przemijające, gdyż barwa pierwotna powraca, skoro tylko włókno samo przez się powróci do swej stałej ilości wilgoci. Takie zmiany barwy pod wpływem dehydratacji włókna spotykamy u licznych barwników, jednakże w barwnikach benzantronowych spotykamy się z faktem zmiany rozlicznych barw w jednym określonym kierunku przy dehydratacji, co godzi w teorje zmiany barwy związków organicznych względnie barwników.

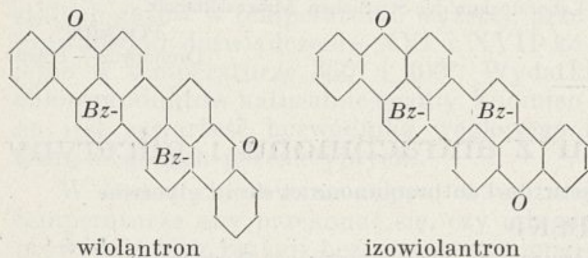
Benzantron jest ketonem węglowodoru benzantrenu, o budowie:



Osobliwością benzantronu jest jego pierścień nadbudowany w stosunku do rdzenia antrachinowego i zaznaczany zupełnie oddzielnie jako pierścień benzenowy (*Bz-*) z trzema położeniami, odmiennie wrażliwemi w stosunku do podstawników. Podstawniki wprowadzone do pomienionego pierścienia nadają benzantronowi osobliwe cechy barwotwórcze. Inną cechą benzantronu jest jego łatwość kondensowania dwucząsteczkowego. Sam benzantron stapiany z wodorotlenkiem potasowym łatwo tworzy oksybenzantron, który następnie dalej z łatwością tworzy dwubenzantron

symetryczny, zwany wiolantronem a na rynku znany pod nazwą pierwotną granatu indantrenowego BO (Indantrendunkelblau BO). Jeżeli benzantron poddać działaniu chloru lub bromu, to powstają chloro- lub bromobenzantrony podstawiane w położeniu 1-*Bz*, które przy stapianiu z wodorotlenkiem potasowym tworzą dwubenzantron asymetryczny, zwany izowiolantronem, a w technice fioletem indantrenowym R (Indantrenviolett R).

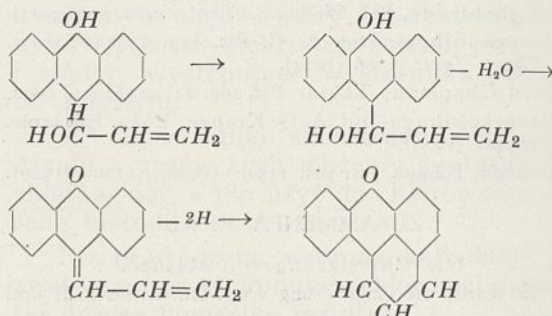
Jeżeli benzantron można uważać za produkt zamknięcia pierścienia w fenylo-naftyloketonie[1]), to wiolantron i izowiolantron można uważać za pochodne perylenowe[2]).



wiolantron izowiolantron

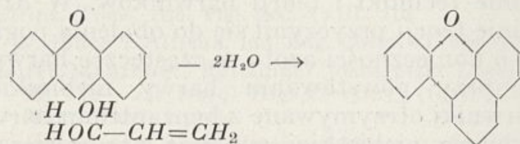
Jeżeli w wiolantronie wprowadzimy w położeniu odpowiadającem *Bz*-2, grupę metoksy-, to otrzymujemy najświetniejszą ze znanych zieleni (Caledon Jade Green B). Wprowadzenie grupy metoksy- w rdzeniach antrachinowych benzantronu prowadzi do barwników niebieskich aż do fiołkowoniebieskich, przy tworzeniu wiolantronu. Wprowadzając w położenie *Bz*-3 grupę metylową otrzymujemy piękny granat marynarski, propagowany na rynku pod marką granatu marynarskiego RN (Indanthrenmarineblau RN). Wprowadzenie grup metylowych w rdzeniu antrachinonowym prowadzi w wiolantronie do barwników prawie niebiesko-fiołkowych. Przez wprowadzenie do wiolantronu grup aminowych powstają ciemne zielenie lub czernie, zależnie od położenia grupy aminowej. Te modyfikacje otrzymuje się przez nitrowanie lub bezpośrednie amidowanie benzantronu, dwubenzantronilu lub dwubenzantronu. Tak np. przez nitrowanie i redukowanie grup nitrowych w wiolantronie otrzymano zieleń indantrenową B, zwaną pierwotnie wirydantrenem B, a przez bezpośrednie aminowanie wiolantrenu otrzymano bezpośrednią czerń indantrenową RBN (Indanthrendirektschwarz RBN) i t.p.

Benzantron został wynaleziony w r. 1905 przez Bally'ego i Scholla[3]) przez kondensację antrachinonu, względnie antranolu lub nawet antracenu i ich kwasów sulfonowych z gliceryną, w środowisku dość stężonego kwasu siarkowego (ok. 82%-ego), w obecności środków pomocniczych redukujących lub bez nich. Zamiast gliceryny można do kondensacji stosować bezwodniki, etery glicerynowe i t. p.[4]). Teorję powyższego powstawania benzantronu z antranolu Bally i Scholl oświetlili w sposób następujący:



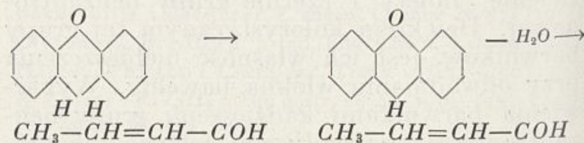
W analogiczny sposób z antracenu otrzymano benzantren.

W myśl cytowanych poglądów na powstawanie benzantronu, reakcja powinna przebiegać zupełnie bez pomocy środków utleniających jak i redukujących w formach znanych pod nazwami tautomerycznemi oksyantranolu i antrahydrochinonu, z których najłatwiej zobrazować pomienioną reakcję na formie oksyantranolowej.



Stąd staje się zupełnie zrozumiałe dlaczego przy stosowaniu gliceryny i antrachinonu potrzeba dodawać środków umiarkowanie redukujących, jak siarczan aniliny, siarczan żelazawy i t. p., a przy reakcjach gliceryny z antronem, środków umiarkowanie utleniających, jak kwas arsenowy, kwasy nitrobenzenosulfonowe i t. p. aby otrzymać, jako produkt ostateczny benzantron.

Z licznych patentów tyczących się syntezy pochodnych benzantronowych na specjalną uwagę ze względów teoretycznych zasługuje metoda otrzymywania *Bz*-3-metylobenzantronu z antronu i aldehydu krotonowego[5]). Otrzymany produkt tworzy *Bz*-3-metylowe pochodne wiolantrenu, które stwierdzają położenie powyższej grupy w położeniu *Bz*-3. W związku z powyższą metodą zmodyfikowano pogląd na powstawanie pierścienia benzantronowego w sposób następujący:



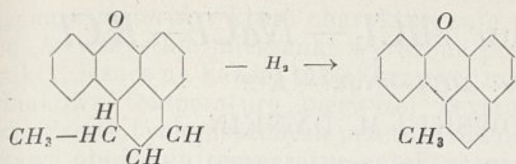
[1]) R. Scholl, Ber. **44**, 1656, (1911). Pat. niem. 239761, Pat. niem. 200335.

[2]) J. Houben, Das Anthracen und die Antrachinone.

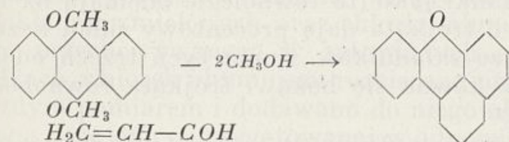
[3]) Bally i Scholl, Pat. niem. 176018, 176019, Pat. amer. 787859, Pat. niem. 171939.

[4]) Pat. niem. 239761

[5]) Pat. szwajc. 120516, 122241.



W myśl poglądów Scholla i Bally powinienby powstać *Bz*-1-metylo-benzantron. Celem skontrolowania powyższych poglądów zastosowaliśmy stabilizowaną formę tautomeryczną antrahydrochinonu, a mianowicie 9, 10-dwumetoksyantracen. Związek powyższy w kwasie siarkowym przy temperaturze powyżej 90° odszczepia grupy metylowe, przechodząc do antrahydrochinonu względnie oksyantranolu, które ogrzewane z kwasem siarkowym utleniają się do antrachinonu wydzielając dwutlenek siarki. Zatem kondensacje pomienione należało prowadzić w temperaturach poniżej określonych. Gliceryna przeprowadzona przez odwodnienie do akroleiny w roztworze kwasu siarkowego, została ostudzoną do 50° i przy tej temperaturze wprowadzono 9, 10-dwumetoksyantracen. W rezultacie otrzymano zwykły benzantron, z którego następnie otrzymano zwykły wiolantron. Zatem reakcja przebiegła według schematu:

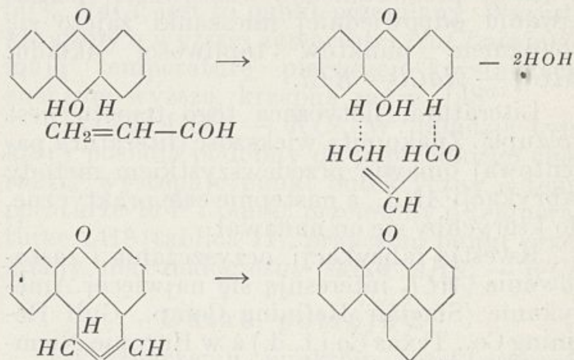


Fakt powyższy stwierdził, że grupa metylowa i zapewne równoznaczny z nią wodór w antrahydrochinonie są ruchliwe i ulegają odszczepieniu przy tworzeniu wody, a przewidywane produkty przyłączenia nie powstają, gdyż w tym wypadku należałoby przewidywać powstawanie *Bz*-3-metylobenzantronu, a nie zwykłego benzantronu. Przy zastosowaniu homologu akroleiny aldehydu krotonowego i antrahydrochinonu względnie oksyantranolu otrzymano *Bz*-3-metylo-benzantron, który również otrzymaliśmy z p. S. Ziembińskim z 9, 10-dwumetoksyantracenu i aldehydu krotonowego. Pomieniony *Bz*-3-metylo-benzantron dał *Bz*-3,3'-dwumetylo-wiolantron, który nie utworzyłby się, gdyby grupy metylowa znajdowała się w położeniu *Bz*-1,-, i tem tamowałaby możliwość kondensacji benzantronu do wiolantronu. Według powyższych analogij nasuwałby się wniosek, że wodory akroleiny lub aldehydu krotonowego przyjmują udział w tworzeniu pierścienia benzenowego nadbudowywanego w benzantronie, wówczas kiedy wodory redukowanych form antrachinonowych są ruchliwe i są przeznaczone do tworzenia produktów odszczepienia, względnie produktów reakcji, jak woda, wodór, lub w przypadkach grup metylowych do tworzenia alkoholu metylowego.

Wybitną rolę w tworzeniu nadbudowanego pierścienia powinien przyjmować wodór rdzenia antrachinonowego względnie antracenowego w położeniu 1, gdyż przy zastosowaniu np. pochodnych antrachinonowych z wodorami w położeniach alfa substytuowanemi, jak np. cyjanina alizarynowa R (1, 2, 4, 5, 8-pentaoksyantrachinon) z gliceryną w obecności umiarkowanych środków redukujących, jako też forma oksyantronolowa z akroleiną lub aldehydem krotonowym żadnych związków nie tworzą, a pomienione aldehydy tworzą tylko produkty kondensacji pomienionych aldehydów między sobą.

Jeżeli przyjmiemy, że aldehydy wyższe, skutkiem zdolności kondensowania się między sobą, przesłaniają tem samem możność poczynienia właściwych spostrzeżeń, to aldehyd mrówkowy w pewnej mierze przez swą niezwykłą zdolność reagowania wskaże, czy grupa aldehydowa tak energiczna, jak w aldehydzie mrówkowym, będzie się pierw kondensowała z antronem w myśl pierwszych założeń Ballego i Scholla, czy też z jednem z położeń alfa w rdzeniu antrachinonowym, pozostawiając położenie mezo na uboczu. Okazuje się że w tym wypadku aldehyd mrówkowy atakuje głównie alfa położenia w rdzeniu antrahydrochinonowym lub antronowym, lub antracenowym, a zatem i aldehydy wyższe powinny również reagować analogicznie, tworząc z tym wodorem produkty przyłączenia, odwadniane następnie przez dalsze postępy kondensacji.

Reakcję powstawania benzantronu zobrazowalibyśmy w sposób następujący:



RÉSUMÉ.

L'auteur démontre son hypothèse au sujet de la formation d'un polycycle dans le benzanthrone. Ledit polycycle se forme par la séparation des hydrogènes mobiles et des groupements d'oxhydryles dans un anthrahydroquinone ou dans un oxyanthranol et une jonction par le groupemen- aldéhyde de l'acroléine dans la position alpha du cycle anthraquinone, après quoi a lieu la fermeture du cycle du benzanthrone.

[6]) Liebermann i Gimpel, B. Ber. **20**, 1854, Braun i Bayer B. Ber. **58**, 2667. Pat. niem. 201542, 249124, 176018, Grandmougin, J. prakt. Chem. **74**, (1907), 137. J. Houben: Das Anthracen und die Antrachinone.

Temperatury topnienia układu $AlCl_3 — NaCl — KCl$

Températures de fusion du système: $AlCl_3 — NaCl — KCl$

L. WASILEWSKI, A. KACZOROWSKI i M. DYNKIN
Chemiczny Instytut Badawczy — Dział Przemysłu Nieorganicznego

Komunikat 64
Nadeszło 3 września 1934

W ostatnich czasach podejmuje się dużo badań w kierunku zastosowania chlorku aluminjum do elektrolitycznej produkcji tego metalu.

Jedną z dróg, przedstawiających możliwości rozwiązania tego zagadnienia, jest produkcja chlorku aluminjum z gliny i elektroliza tej soli w niskiej temperaturze. Pomyślne rozwiązanie tego zagadnienia, szczególnie dla Polski pozbawionej boksytów, odegrałoby poważną rolę. Zasadnicze znaczenie ma tu opanowanie trudności związanych z wydzieleniem masywu aluminjowego ze stopionej soli, poniżej temperatury topliwości tego metalu gdyż, jak dotychczasowe próby wykazały otrzymuje się w tych warunkach tylko pył metaliczny, którego nie opłaca się przerabiać. Częścią podstawowego jednak materjału, na którym oparłyby się badania elektrolitycznego wydzielania aluminjum z chlorku aluminjum, jest dobór odpowiedniej mieszanki o niskiej temperaturze topliwości i dobrem przewodnictwie. Chlorek aluminjum nie daje się stosować do elektrolizy pod zwykłem ciśnieniem, gdyż łatwo sublimuje, a w stanie ciekłym (stopiony pod ciśnieniem) ma małe prądowe przewodnictwo właściwe. W poszukiwaniu odpowiedniej mieszanki zajęto się zbadaniem punktów topliwości układu: $AlCl_3 — NaCl — KCl$.

Literatura, dotycząca tego tematu, jest szczupła. Znakomita większość (literatura patentowa) omawia przedewszystkiem metody fabrykacji $AlCl_3$, a następnie cele praktyczne, do którychby się on nadawał.

Kwestją fabrykacji, oczyszczania i zastosowania $AlCl_3$ interesują się najwięcej Amerykanie (Sinclair Refining Comp., Gulf Refining Co., Texas Co i t. d.) a w Europie Niemcy (I. G. Farbenindustrie).

Natomiast nie spotyka się niemal zupełnie, teoretycznych rozważań nad stopionemi mieszaninami $AlCl_3$ z innemi solami, co bardzo utrudnia wyciągnięcie wniosków pewnych i wyrobienie sobie uzasadnionego poglądu na kierunek i możliwości rozwiązań omawianych zagadnień.

Teorja układów wieloskładnikowych i wielofazowych jest wszechstronnie i dokładnie opracowana w oparciu o regułę faz J. W. Gibbsa, oraz analizę termiczną stopu.

Metoda przedstawienia graficznego układu trójskładnikowego musi się oprzeć na modelu przestrzennym, gdyż występują tu trzy zmienne niezależne, a mianowicie: dwie konieczne dla określenia składu mieszaniny i trzecia dla określenia temperatury. Skład mieszaniny trójskładnikowej wyrażamy punktami znajdującemi się w płaszczyźnie trójkąta równobocznego, wykorzystując jego własności geometryczne, przyczem można zastosować tu metodę Gibbsa lub Roozebooma.

Praktyczniejsza i wygodniejsza w użyciu jest metoda wykreślania składu, podana przez Roozebooma, który przyjmuje za 100% mieszaniny bok trójkąta równobocznego, wierzchołki zaś trójkąta wyrażają 100% każdego ze składników, które leżą na końcach danego boku. Skład mieszaniny w dowolnym punkcie wewnątrz trójkąta podają równoległe z danego punktu do trzech boków trójkąta. Odcinki jakie te równoległe odcinają na bokach trójkąta dają procentowy skład każdego ze składników. Suma tych trzech odcinków równa się bokowi trójkąta równobocznego.

Przy wykonywaniu wykresu układu termicznego pożądane i dogodne jest zebrać krzywe stygnięcia takich stopów, których skład wskazany jest w trójkącie przez punkty na jednej prostej. Szeregi pomiarów dadzą się wówczas wyrazić w płaszczyźnie rysunku przez wykres przekroju, na którym płaszczyzny przestrzenne będą przedstawione jako linje, a przecięcia płaszczyzn przestrzennych jako punkty. Należy więc wybrać taką ilość produktów, aby przy ich pomocy można było zrekonstruować położenie krzywych jednozmiennych i punkty niezmienne w przestrzeni. Wybór prostej na której mają leżeć punkty badane, zależy już od indywidualnych własności układu, czasem wygodniej brać proste, wychodzące z jednego wierzchołka (stały stosunek dwóch składników), czasem znów prostą równoległą do jednego z boków (stały procent jednego ze składników).

W praktyce nie przedstawiamy wyników pomiarów na wykresie przestrzennym lecz na płaszczyźnie trójkąta przez odpowiednie rzutowanie i podanie izoterm.

W tym celu prowadzimy szereg płaszczyzn izotermicznych równoległych do płaszczyzny podstawy trójkąta. Płaszczyzny te będą przecinały krzywe powierzchnie przestrzenne, wyrażające temperaturę pierwszej krystalizacji. Rzuty tych przecięć na podstawę trójkąta da-

dzą nam izotermy, które charakteryzują się tem, że wszystkie mieszanki wyrażone przez punkty, leżące na każdej takiej krzywej mają jednakową temperaturę pierwszej krystalizacji. Szereg tych płaszczyzn przetnie również krzywe obniżenia temperatur eutektycznych układów podwójnych przez składnik trzeci. Rzuty tych punktów dadzą odpowiednie krzywe na płaszczyźnie trójkąta. Jedna z płaszczyzn przejdzie przez potrójny punkt eutektyczny.

Metodyka pracy.

Przy badaniu termicznem układów podwójnych: $AlCl_3$ — $NaCl$, $AlCl_3$ — KCl, oraz układu potrójnego: $AlCl_3$ — KCl — $NaCl$ ograniczono się do zbadania mieszanek o dużej zawartości chlorku aluminjum, których temperatury topnienia są niższe od 250°. Dla mieszanek tych określono punkty eutektyczne, punkty przemian, skład i charakter wytrącających się zespołów oraz wykonano wykres termiczny tego potrójnego układu. Temperaturę topnienia poszczególnych stopów oznaczano metodą najczęściej używaną, mianowicie metodą załamania krzywej temperatur schładzania i krzepnięcia.

Do doświadczeń używano chlorku sodu i chlorku potasu, uprzednio przeprażonych i dokładnie zmielonych oraz chlorku aluminjum przechowywanego w zatopionych ampułkach. Chlorek aluminjum rozcierano przed każdym pomiarem i dodawano do niego obliczoną ilość zgóry przygotowanej w odpowiednim stosunku mieszaniny $NaCl$ — KCl. Do każdego pomiaru brano 30 *g* mieszaniny. Temperatury notowano co 30 *sek*. Średni spadek temperatury wynosił ok. 4°/*min*.

Po stopieniu całkowitem i otrzymaniu jednorodnego stopu przez wymieszanie, poddawano go powolnemu schładzaniu, notując temperatury początkowo co minutę, a począwszy od 160° co 30 sekund. W tak dostatecznie krótkich odstępach czasu można wyraźnie zaobserwować temperaturę krzepnięcia.

Aparatura do pomiarów była zupełnie prosta i racjonalna jej budowa polegała jedynie na sporządzeniu dobrej izolacji, tak aby podczas stygnięcia stopu spadki temperatur nie przekraczały 4 — 6° na minutę.

Dokładnie wymieszane składniki stapiano w tyglu porcelanowym otoczonym azbestem w ten sposób, że tygiel bezpośrednio nie stykał się z płomieniem palnika lecz ogrzewany był poprzez łaźnię powietrzną, co daje gwarancję powolnego i równomiernego spadku temperatur podczas stygnięcia stopu.

Układy podwójne.

Układ $NaCl$ — KCl. Sole te tworzą w każdym składzie roztwory stałe o minimum topliwości przy składzie 50% $NaCl$ i 50% KCl; w tym też punkcie skład fazy ciekłej jest analogiczny ze składem fazy stałej. Obszar zbadany w niniejszej pracy obejmował mieszanki niskotopliwe (do 250°) i składniki $NaCl$ i KCl, które występują w tym obszarze jako ciała proste, nie tworząc żadnych roztworów stałych.

Układ $AlCl_3$ — $NaCl$. Układ ten zbadano w granicach procentowej zawartości $AlCl_3$ od 30% do 81% (tablica I).

TABLICA I.

Nr. dośw.	% molowe		% wagowe		Temperatura początku krystalizacji	Temperatura krzepnięcia
	$AlCl_3$	$NaCl$	$AlCl_3$	$NaCl$		
1	30	70	46,4	53,6	—	149
2	40	60	60,3	39,7	—	148
3	50	50	69,5	30,5	145	140
4	56,5	43,5	74,7	25,3	129	
5	60	40	77,3	22,7	121	100
6	65	35	80,9	19,1	—	100
7	66	34	82,2	17,8	—	93
8	67,5	32,5	82,6	17,4	108	99,5
9	68,5	31,5	83,2	16,8	114	90
10	70	30	84,2	15,8	134	94
11	74	26	86,7	13,3	140	96
12	81	19	90,7	9,3	176	89

Znaleziono, że układ podwójny $AlCl_3$ — $NaCl$ oprócz punktu eutektycznego o składzie: $AlCl_3$ — 66%, $NaCl$ — 34% i temperaturze topnienia 94°, posiada drugi charakterystyczny punkt o składzie: 50% $AlCl_3$ i 50% $NaCl$, jest to punkt przemiany. Wszystkie stopy o wyższej zawartości $NaCl$ niż 50% mają temperaturę pierwszej krystalizacji znacznie wyższą, krzepną zaś w 148°.

Układ $AlCl_3$ — KCl. W układzie tym który posiada podobny do poprzedniego charakter występuje punkt eutektyczny o temperaturze 114° i punkt przemiany o temperaturze 241° (tablica II), przyczem punkt przemiany ma analogiczny skład $AlCl_3$ — KCl.

Układ potrójny.

Po oznaczeniu punktów eutektycznych oraz punktów przemiany układów podwójnych przystąpiono do badania układu potrójnego $AlCl_3$ — $NaCl$ — KCl.

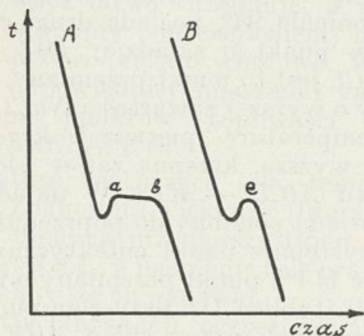
Podczas badania tego układu zaobserwowano dwa zjawiska, które powodowały pewne trudności przy badaniu wyżej wymienionej mieszaniny, bądź też wymagały zwiększenia ilości pomiarów w najbliższem otoczeniu potrójnego punktu eutektycznego. Jednem z tych zjawisk były przechłodzenia w czasie stygnięcia stopów, obserwowane na krzywych stygnięcia. Przechłodzenia te występowały prawie przy każdym pomiarze i to najzupeł-

TABLICA II.

Nr. dośw.	% molowe		% wagowe		Temperatura początku krystalizacji	Temperatura krzepnięcia
	$AlCl_3$	KCl	$AlCl_3$	KCl		
13	30	70	43,5	56,5		241
14	40	60	54,5	45,5		251
15	45	55	59,5	40,5	376	240
16	50	50	64,2	35,8	237	237
17	53	47	66,9	33,1	224	
18	60	40	72,9	27,1	203	118
19	66	34	77,7	22,3	158	113,5
20	70	30	81,2	18,8	127	117
21	71,25	28,75	81,6	18,4	118	114,5
22	72	28	82,1	17,9	130	114
23	74	26	83,6	16,4	152	121
24	77	23	85,7	14,3	167	118
25	82,5	17,5	89,4	10,6	177	118

niej nieregularnie, sięgając czasami kilkunastu stopni, przyczem dla stopów o wyższej temperaturze topnienia występowały rzadziej i sięgały najwyżej kilku stopni.

W wypadku A (wykres na rycinie 1) wys ąpienie przechłodzenia niema wielkiego znaczenia, gdyż temperatura wróciła do temperatury krzepnięcia (co wnosimy po odcinku prostej *ab*). Natomiast na krzywej B fakt wystąpienia przechłodzenia ma ujemny wpływ



Rycina 1.

na wartość przeprowadzonego pomiaru, gdyż wskutek braku odcinka prostej, nie można ściśle określić temperatury krzepnięcia, można jednak wnioskować, że leży ona nieco wyżej od punktu *e*. Błędy tu popełnione mogą sięgać 2 — 3°. Wypadków typu B napotykano minimalną ilość, zresztą odchylenia stąd wynikające nie mogły mieć ujemnego wpływu na całość pomiarów. Drugiem zaobserwowanem zjawiskiem było to, że powierzchnie pierwszej krystalizacji w pobliżu potrójnego punktu eutektycznego przebiegały bardzo stromo i analogiczna zmiana składu stopu w punktach bliskich eutektyku powodowała o wiele raptowniejsze zmiany temperatury krystalizacji, niż w obszarach dalej położonych. Dlatego też trzeba było w najbliższem otoczeniu potrójnego punktu eutektycznego wykonać znacznie więcej pomiarów niż w punktach dalej położonych, ażeby możliwie dokładnie przedstawić charakter tych powierzchni. Prócz tego należało mieć na uwadze fakt, że chlorek aluminjum w temperaturze topliwości (ok. 190°) posiada prężność pary ponad 1 *atm*, a więc raptownie się ulatnia, przechodząc przez fazę ciekłą. Właściwość ta ulega znacznemu zmniejszeniu w mieszankach, jednakże nie zanika zupełnie i występuje tem jaskrawiej im mieszanka jest bogatsza w $AlCl_3$.

Mieszaniny, zawierające ponad 90% $AlCl_3$ nie nadają się już do badania, pod normalnem ciśnieniem, gdyż najniższe temperatury topnienia potrójnych mieszanin znajdują się przy niższej zawartości $AlCl_3$ (do 80%) a potem raptownie rosną. Należało jednak w badanych mieszaninach uniknąć ulatniania się $AlCl_3$ co dało się osiągnąć przez bardzo powolne podnoszenie temperatury przy stapianiu mieszaniny. Stapianie zachodziło wówczas powoli i szczególnie dla mieszanin o temperaturze topnienia niższej od 190° następowało dokładne stopienie i zmieszanie składników, zanim $AlCl_3$ zaczęło się ulatniać. W wypadku nie przestrzegania powyższego warunku, straty mogą być dość znaczne i sięgać kilku procentów.

Straty spowodowane przez ulatnianie się $AlCl_3$ wahały się w dość nieznacznych granicach i wynosiły ca 0,5 — 0,8 *g*. Zawartość $AlCl_3$ w 30 *g* mieszaniny wahała się, w najważniejszym obszarze, od 21 — 27 *g*.

Dla łatwiejszego zorjentowania się w przeprowadzonych pomiarach i we wzajemnych stosunkach poszczególnych składników w mieszaninach podano w tablicy III spis mieszanin, które zostały zbadane, oraz ich rozmieszczenie w trójkącie (wykres na rycinie 14). Należy zaznaczyć, że podane w tablicy III mieszaniny nie były zgóry obrane do zbadania, lecz dobierane w miarę potrzeby dla uchwycenia całkowitej charakterystyki układu termicznego $AlCl_3 — NaCl — KCl$.

Przed przystąpieniem do wykonania termicznego wykresu potrójnego układu: $AlCl_3$— $NaCl$ — KCl należało rozpatrzeć szereg przekrojów i wykonać odpowiednie wykresy pomocnicze.

Wykres potrójny składać się będzie z szeregu krzywych jednozmiennych, których przecięcia dadzą punkty niezmienne układu, a mianowicie: punkt eutektyczny, oraz punkty potrójnej przemiany.

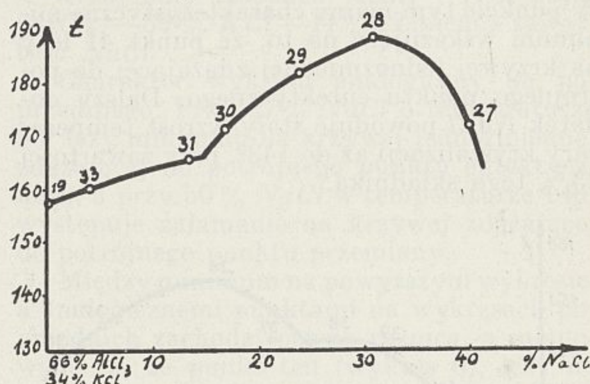
Krzywe jednozmienne łatwo wyznaczyć po uprzedniem rozpatrzeniu szeregu przekrojów i wykonaniu odpowiednich wykresów po-

TABLICA III.
Spis punktów w płaszczyźnie trójkąta
(do wykresu na rycinie 14).

Nr.	$AlCl_3$% mol.	$AlCl_3$% wag.	$NaCl$% mol.	$NaCl$% wag.	KCl% mol.	KCl% wag.
27	40	58,2	40	25,5	20	16,3
28	45	62,5	31	18,9	24	18,6
29	50	66,6	23,5	13,7	26,5	19,7
30	55	70,4	16,5	9,2	28,5	20,4
31	58	72,6	13,5	7,4	28,5	20
32	60	73,8	8,5	4,5	31,5	21,7
33	63	75,7	4	2,1	33	22,2
34	40	58,7	45	29	15	12,3
35	42	60,6	42	26,5	16	12,9
36	49	66,4	30,5	18,2	20,5	15,4
37	53,5	70,0	25,5	14,6	21	15,4
38	57,5	72,9	19,5	10,8	23	16,3
39	61	75,3	14,5	7,8	24,5	16,9
40	65	77,9	9	3,7	26	17,4
41	68	79,7	4	2,0	28	18,3
42	43,5	62,3	43,5	27,3	13	10,4
43	52,5	69,9	32,5	18,9	15	11,2
44	56	72,4	27	15,3	17	12,3
45	61	76,0	21	11,5	18	12,5
46	65,5	79,0	15,5	8,2	19	12,8
47	69,5	83,9	9,5	5,0	21	11,1
48	73,5	83,8	5,5	2,2	22	14
49	45	64	45	28,1	10	7,9
50	50	67,3	40	25	10	7,7
51	54	71,4	34	19,7	12	8,9
52	59	75,2	28,5	15,9	12,5	8,9
53	64	78,6	22	11,8	14	9,6
54	66	79,9	20	10,6	14	9,5
55	69	81,8	16,5	8,6	14,5	9,6
56	71,5	83,3	13,5	6,9	15	9,8
57	74	84,8	10,5	5,3	15,5	9,9
58	40	59,6	55	39,2	5	4,2
59	47	66,4	47	29,1	6	4,5
60	57,5	74,7	35,5	20,2	7	5,1
61	62	77,8	29,5	16,2	8,5	6,0
62	66	80,7	26	13,3	8	5,4
63	67	81,2	24,5	13	8,5	5,8
64	68	81,9	23,5	12,4	8,5	5,7
65	70	81,3	21	10,9	9	6
66	73,5	85,3	17,5	8,9	9	5,8
67	79	88,4	11	5,4	10	6,2
68	63,5	79,4	32,75	17,9	3,75	2,7
69	71	84,3	24,5	12,8	4,5	2,9
70	68	81,5	20	10,5	12	8
71	69,5	80,8	4,5	2,3	26	16,9
72	60	75,1	20	10,9	20	14
73	50	66,7	25	14,7	25	18,6
74	25	39,2	25	17,2	50	43,8
75	41	57	12	7	47	36
76	50	65,2	10	5,7	40	29,1
77	40	57,2	30	18,8	30	24
78	40	59,3	50	32,6	10	8,1
79	67,5	80,3	13	6,8	19,5	12,9

mocniczych, przytem należy zaznaczyć, że punkty charakterystyczne na przekrojach, są punktami leżącemi na krzywych jednozmiennych badanego układu.

Niżej zostaną podane i opisane przekroje (zaznaczone na wykresie 14 numerami od I do XII), a więc takie, na których grupują się punkty o stałym wzajemnym stosunku dwóch składników, przy zmiennej zawartości składnika trzeciego.



Rycina 2.

Przekrój I (wykres na rycinie 2).

Wykres na rycinie 2 przedstawia temperatury krystalizacji mieszanin, leżących na danym przekroju. Mamy tu punkty o stałym wzajemnym stosunku $AlCl_3$ i KCl lecz przy zmiennej zawartości $NaCl$.

Jak wiadć z wykresu dodatek $NaCl$ do mieszaniny dwuskładnikowej, o składzie molowym 66% $AlCl_3$ i 34% KCl powoduje początkowo wzrost temperatury krystalizacji od 158° do 167°. Gdy zawartość $NaCl$ dojdzie do 15% następuje załamanie krzywej, to znaczy w punkcie tym przekrój I przecina jedną z krzywych jednozmiennych, a mianowicie krzywą potrójnej przemiany. Zachodzi tu reakcja przemiany:

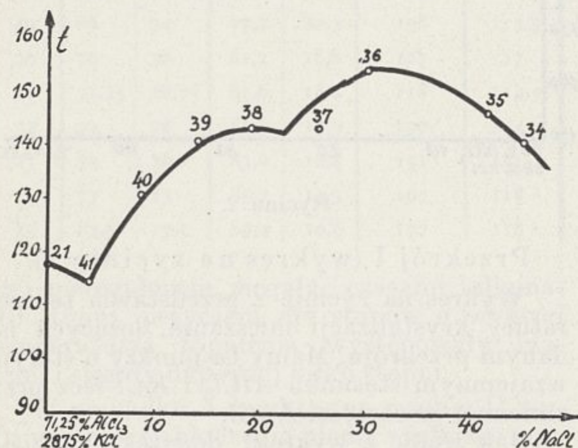
kryształy A + stop = kryształy B + kryształy C.

Skład stopu w punkcie przemiany będzie: *a*) $AlCl_3 . KCl$ — *b*) $NaCl$; natomiast skład kryształów A i C nie jest określony, gdyż zależy od charakteru związków $AlCl_3$ z KCl, występujących w dalszych niezbadanych obszarach. W wypadku najprostszym, to znaczy gdyby w wymienionych obszarach żadne nowe kompleksy nie powstawały, A oznaczałoby kryształy KCl, zaś C — kryształy $NaCl$. Dalszy dodatek $NaCl$ wskazuje na występowanie maksymum przy zawartości 31 % $NaCl$ w temperaturze 189°. Z powyższego wynika prawdopodobieństwo przecięcia przez przekrój I drugiej krzywej jednozmiennej, zdążającej do punktu niezmiennego w układzie $NaCl — KCl$, lecz w obszarze o znacznie wyższej zawartości $NaCl$, nie objętym zakresem niniejszej pracy.

Przekrój II (wykres na rycinie 3).

Stały wzajemny stosunek $AlCl_3$ i KCl, przy zmiennej zawartości $NaCl$.

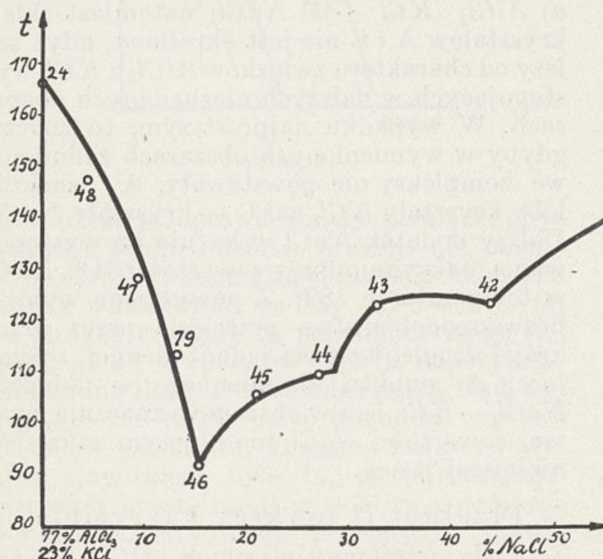
Punkt 21 leżący podobnie jak i 19 na krawędzi trójkąta, przedstawia układ dwuskładnikowy $AlCl_3$ — KCl o składzie 71,25% $AlCl_3$ i 28,75% KCl. Dodatek składnika trzeciego— $NaCl$ do 4% powoduje początkowo obniżenie temperatury krystalizacji od 118° do 115°. W punkcie tym mamy charakterystyczne minimum wskazujące na to, że punkt 41 leży na krzywej jednozmiennej zdążającej do potrójnego punktu eutektycznego. Dalszy dodatek $NaCl$ powoduje stały wzrost temperatury krystalizacji aż do 143°, przy zawartości 23% tego składnika.



Rycina 3.

Punkt ten leży na krzywej jednozmiennej potrójnej przemiany. Dalszy charakter wykresu jest analogiczny do poprzedniego i potwierdza uprzednio wysnuty wniosek o występowaniu drugiego minimum w obszarach o wyższej procentowo zawartości $NaCl$.

Przekrój III. (Wykres na rycinie 4). Stały wzajemny stosunek $AlCl_3$ i KCl. Zmienna zawartość $NaCl$.

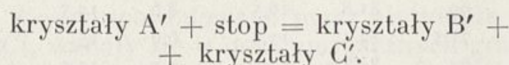


Rycina 4.

Mieszanina dwuskładnikowa $AlCl_3$—KCl (77% $AlCl_3$ i 23% KCl) jest wyrażona punktem 24. Dodatek $NaCl$ do tej mieszanki do 15,5% powoduje stałe obniżenie temperatury krystalizacji ze 166° na 92°, przyczem osiąga ona swoje minimum w punkcie 46. Punkt ten wraz z punktem 41 (na wykresie 3) leżą na tej samej krzywej jednozmiennej zdążającej do potrójnego punktu eutektycznego.

Wzrost zawartości $NaCl$ od 15,5% do 28,5% powoduje stały wzrost temperatury krystalizacji. Przy zawartości 28,5% $NaCl$ w temperaturze 110° następuje załamanie o tym samym charakterze co i na wykresach 2 i 3. Punkt ten wraz z analogicznemi punktami znalezionemi na poprzednich wykresach leżą na wspólnej krzywej jednozmiennej, wyznaczając jej charakter. Gdy zawartość $NaCl$ w mieszaninie wzrośnie do 43,5% (przy stałym wzajemnym stosunku dwóch pierwszych składników) wystąpi na wykresie drugie charakterystyczne załamanie, mające jednak inne źródło. Podczas gdy dotychczas napotykane punkty formowały krzywą jednozmienną potrójnej przemiany wywodzącej się z punktu przemiany w układzie podwójnym $AlCl_3$ — KCl, punkt przemiany 42 leży na innej podobnej krzywej mającej swój początek w punkcie podwójnym przemiany w układzie $AlCl_3$ — NaCl.

Reakcja przemiany dla mieszanin leżących na tej krzywej wyraża się wzorem:



kryształy A′ + stop = kryształy B′ + + kryształy C′.

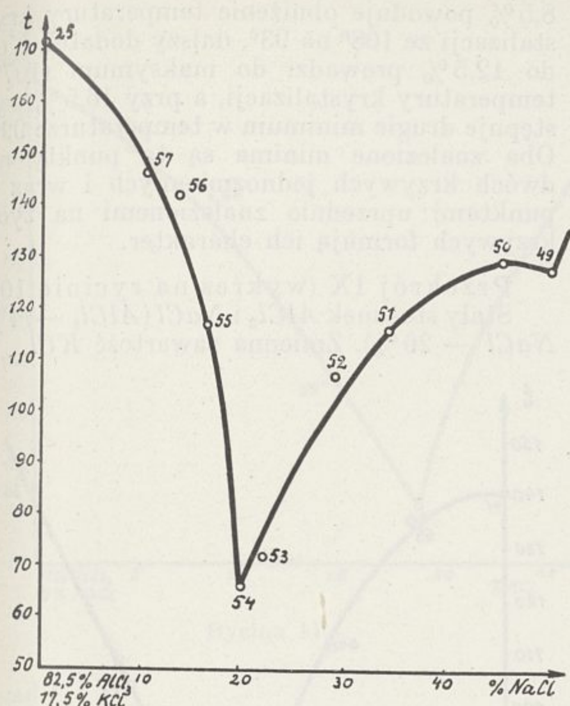
Skład stopu w punkcie przemiany jest: a' ($AlCl_3$. $NaCl$) + b' KCl; zaś A′ i C′ w wypadku najprostszym są to: A′ — $NaCl$, a C′ — KCl.

Różnicę powyższą można określić jeszcze inaczej w sposób następujący: pierwsza krzywa jednozmienna jest krzywą obniżenia temperatury przemiany układu $AlCl_3$ — KCl przez dodatek $NaCl$, podczas gdy druga jest krzywą obniżenia temperatury przemiany układu $AlCl_3$ — $NaCl$ przez dodatek KCl.

Należy również zaznaczyć, że punkty leżące na krzywych jednozmiennych, nie mają żadnego stałego wzajemnego stosunku poszczególnych składników, gdyż krzywe tę łączą charakterystyczne punkty leżące na różnych przekrojach.

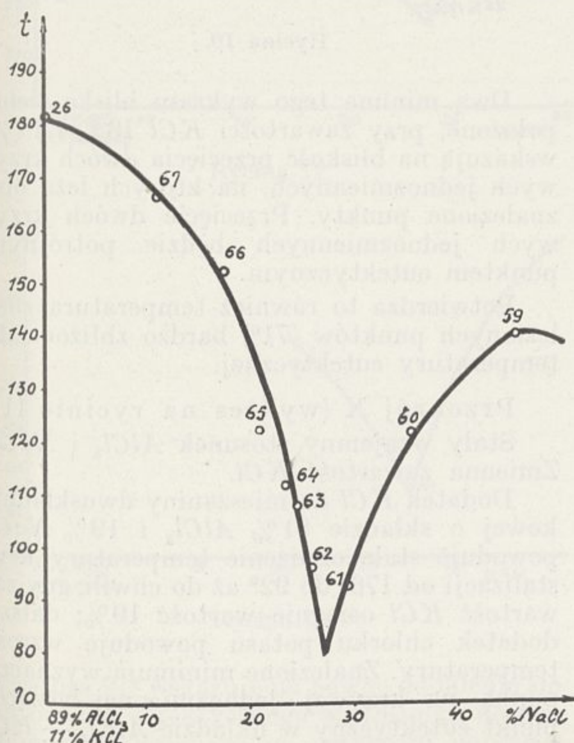
Przekrój IV (wykres na rycinie 5). Stały wzajemny stosunek $AlCl_3$ i KCl. Zmienna zawartość $NaCl$.

Punkt 25 przedstawia mieszaninę dwuskładnikową $AlCl_3$ — KCl o składzie 82,5% $AlCl_3$ i 17,5% KCl, dodatek $NaCl$ do 20% (punkt 54) powoduje obniżenie temperatury krystalizacji ze 171° na 66° dalszy procentowy wzrost zawartości $NaCl$ do 50% podnosi



Rycina 5.

temperaturę krystalizacji do 128°, w którym to punkcie mamy załamanie. Punkt 49 oznaczający mieszaninę o składzie 50% *NaCl* i 50% ($AlCl_3$ + *KCl*) leży na krzywej jednozmiennej przechodzącej przez punkt 42 (na wykresie 4). Jak to później z wykresu wyniknie, punkt 54 leżący na powyższym przekroju



Rycina 6.

jest punktem o najniższej temperaturze krzepnięcia z pośród wszystkich leżących w badanym obszarze trójkąta.

Przekrój V (wykres na rycinie 6).

Wzajemny stosunek $AlCl_3$ i *KCl* stały ($AlCl_3$ — 89%, *KCl* —11%). Zmienna zawartość *NaCl*.

Charakter wykresu analogiczny do poprzedniego. Przy 27% *NaCl* o temperaturze 80° leży minimum na krzywej jednozmiennej zdążającej do potrójnego punktu eutektycznego, a przy 50% *NaCl* w temperaturze 140° występuje załamanie na krzywej zdążającej do potrójnego punktu przemiany.

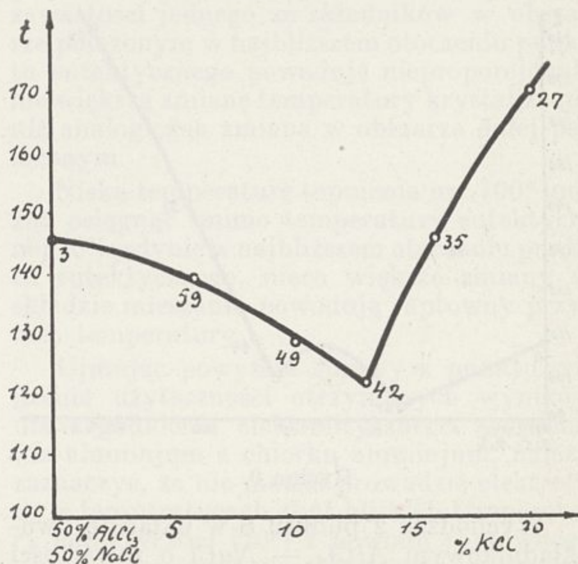
Między minimum na powyższym wykresie, a analogicznemi punktami na wykresach poprzednich zachodzi pewna różnica, a mianowicie ta, że punkt ten (wykres 6), leży na innej krzywej jednozmiennej, to jest na krzywej mającej swój początek w punkcie eutektycznym podwójnego układu $AlCl_3$ — *NaCl*, podczas gdy krzywa którą uformowały minima z poprzednich wykresów wywodziła się z eutektyku w układzie $AlCl_3$ — *KCl*. Obie te krzywe spotykają się w potrójnym punkcie eutektycznym (punkt 54 na wykresie 5).

Przekrój VI (wykres na rycinie) 7.

Prosta VI na wykresie 14 należy do innego pęku promieni niż proste I — V, a mianowicie jest ona poprowadzona z wierzchołka o 100% *KCl*, a więc punkty leżące na tej prostej mają zmienną zawartość *KCl* przy stałym wzajemnym stosunku pozostałych dwóch składników: $AlCl_3$ i *NaCl*.

Na prostej VI wzajemny stosunek $AlCl_3$ i *NaCl* jest 1 : 1 (50% $AlCl_3$ i 50% *NaCl*).

Punkt 3 leżący na tym przekroju leży jednocześnie na krawędzi trójkąta i wyobraża mieszaninę dwuskładnikową $AlCl_3$ — *NaCl*,



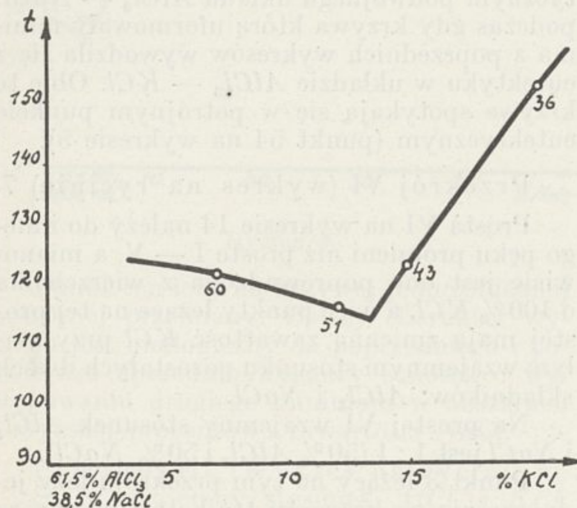
Rycina 7.

o temperaturze krystalizacji 146°, dodatek do 13% *KCl* powoduje obniżenie temperatury na 123°, dalszy zaś jego dodatek powoduje ponowny wzrost temperatury krystalizacji. Minimum (punkt 42) leży na krzywej jednozmiennej zdążającej również do potrójnego punktu eutektycznego, podobnie jak dwie inne krzywe wyznaczone z przekrojów I—V.

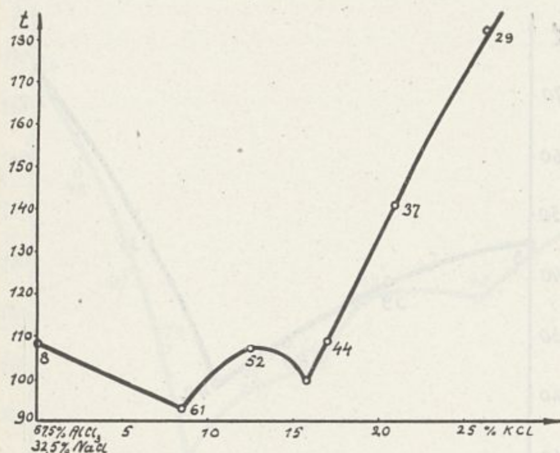
Przekrój VII (wykres na rycinie 8). Stały wzajemny stosunek $AlCl_3$ i *NaCl* ($AlCl_3$ — 61,5%, *NaCl* — 38,5%). Zmienna zawartość *KCl*.

Wykres 8 posiada charakter podobny do poprzedniego wykresu. Minimum przy zawartości 13,5% *KCl* o temperaturze krystalizacji 114° leży na tej samej krzywej jednozmiennej co punkt 42 na wykresie 7.

Przekrój VIII (wykres na rycinie 9). Stosunek $AlCl_3$ i *NaCl* stały. Zawartość *KCl* zmienna.



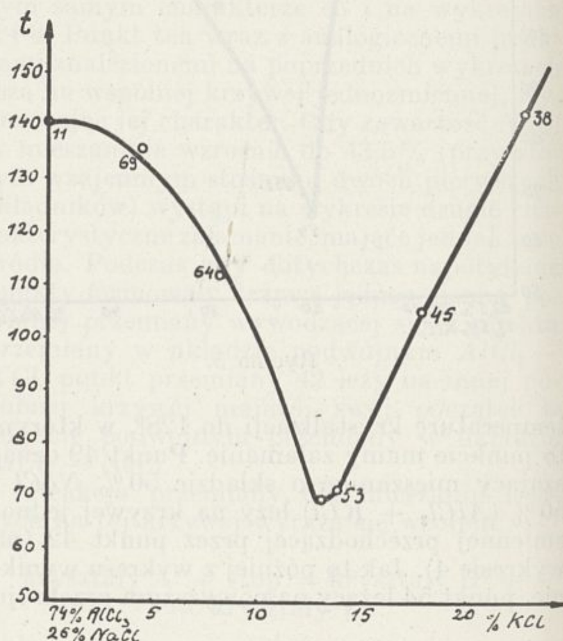
Rycina 8.



Rycina 9.

Wychodząc z punktu 8 w układzie dwuskładnikowym $AlCl_3$ — *NaCl* o zawartości 67,5% $AlCl_3$ i 32,5% *NaCl*, dodatek *KCl* do 8,5% powoduje obniżenie temperatury krystalizacji ze 108° na 93°, dalszy dodatek *KCl* do 12,5% prowadzi do maksymum (107°) temperatury krystalizacji, a przy 16,5% występuje drugie minimum w temperaturze 99°. Oba znalezione minima są to punkty na dwóch krzywych jednozmiennych i wraz z punktami uprzednio znalezionemi na tych krzywych formują ich charakter.

Przekrój IX (wykres na rycinie 10). Stały stosunek $AlCl_3$ i *NaCl* ($AlCl_3$ —74% *NaCl* — 26%). Zmienna zawartość *KCl*.



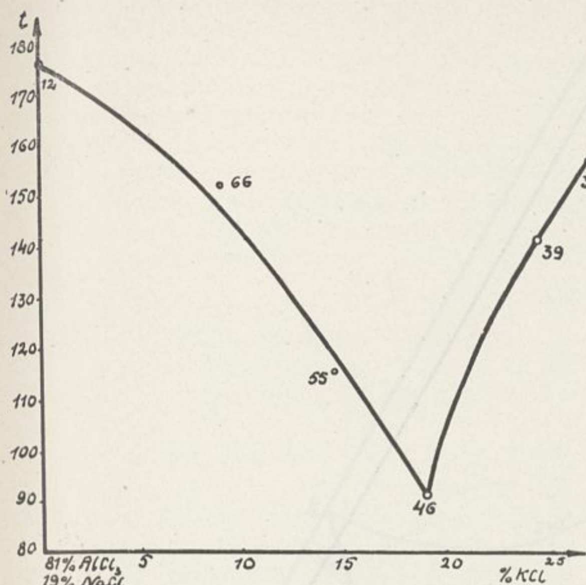
Rycina 10.

Dwa minima tego wykresu blisko siebie położone, przy zawartości *KCl* 13% i 14%, wskazują na bliskość przecięcia dwóch krzywych jednozmiennych, na których leżą oba znalezione punkty. Przecięcie dwóch krzywych jednozmiennych będzie potrójnym punktem eutektycznym.

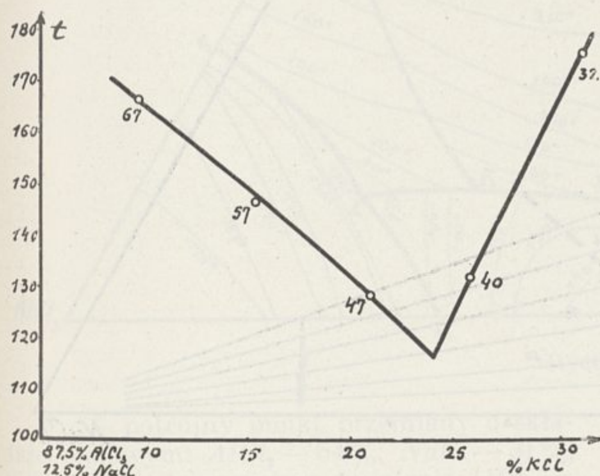
Potwierdza to również temperatura znalezionych punktów (71°) bardzo zbliżona do temperatury eutektycznej.

Przekrój X (wykres na rycinie 11). Stały wzajemny stosunek $AlCl_3$ i *NaCl*. Zmienna zawartość *KCl*.

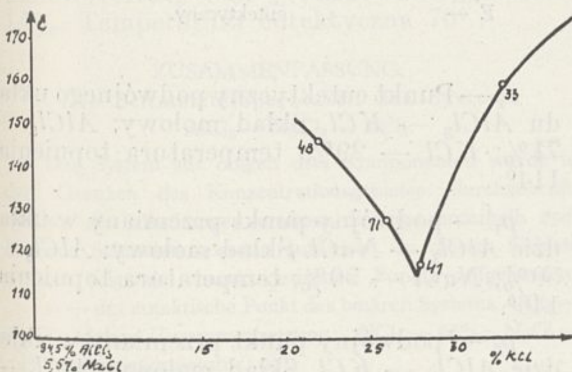
Dodatek *KCl* do mieszaniny dwuskładnikowej o składzie 81% $AlCl_3$ i 19% *NaCl* powoduje stałe obniżenie temperatury krystalizacji od 176° do 92° aż do chwili, gdy zawartość *KCl* osiągnie wartość 19%; dalszy dodatek chlorku potasu powoduje wzrost temperatury. Znalezione minimum wyznacza punkt na krzywej jednozmiennej łączącej punkt eutektyczny w układzie $AlCl_3$ — *KCl* z potrójnym punktem eutektycznym. Tem-



Rycina 11.



Rycina 12.



Rycina 13.

peratura 91⁰ wskazuje na pewne oddalenie się od punktu eutektycznego w stosunku do minimum znalezionego na przekroju poprzednim.

Przekrój XI (wykres na rycinie 12).

Stały stosunek $AlCl_3 : NaCl$ ($AlCl_3$ 87,5%, $NaCl$ 12,5%). Zmienna zawartość KCl.

Przekrój XII (wykres na rycinie 13).

Stały stosunek $AlCl_3 : NaCl$ ($AlCl_3$, 94,5% $NaCl$ 5,5%). Zmienna zawartość KCl.

Charakter wykresów 12 i 13 oraz znaczenie znalezionych minima podobne do wykresu 11. Minima na wykresie 12 (przy 24% KCl w temperaturze 116⁰) i na wykresie 13 (przy 25,5% KCl), leżą na tej samej krzywej jednozmiennej co i punkt 46 na wykresie 11.

Wykres na rycinie 14 podaje w ostatecznej formie wyniki przeprowadzonych pomiarów i rozważań Jest to wykres termiczny potrójnej mieszaniny $AlCl_3$ — $NaCl$ — KCl, to znaczy płaskie odzwierciedlenie w płaszczyźnie trójkąta figury trójwymiarowej, której rzeczywisty obraz może dać model przestrzenny wyrzeźbiony w graniastosłupie trójkątnym foremnym.

Dla kompletniejszego wyrażenia charakteru płaszczyzn i krzywych przestrzennych podano na płaszczyźnie trójkąta rozmieszczenie izoterm to jest krzywych łączących punkty o jednakowej temperaturze początku krystalizacji (wykres na rycinie 15).

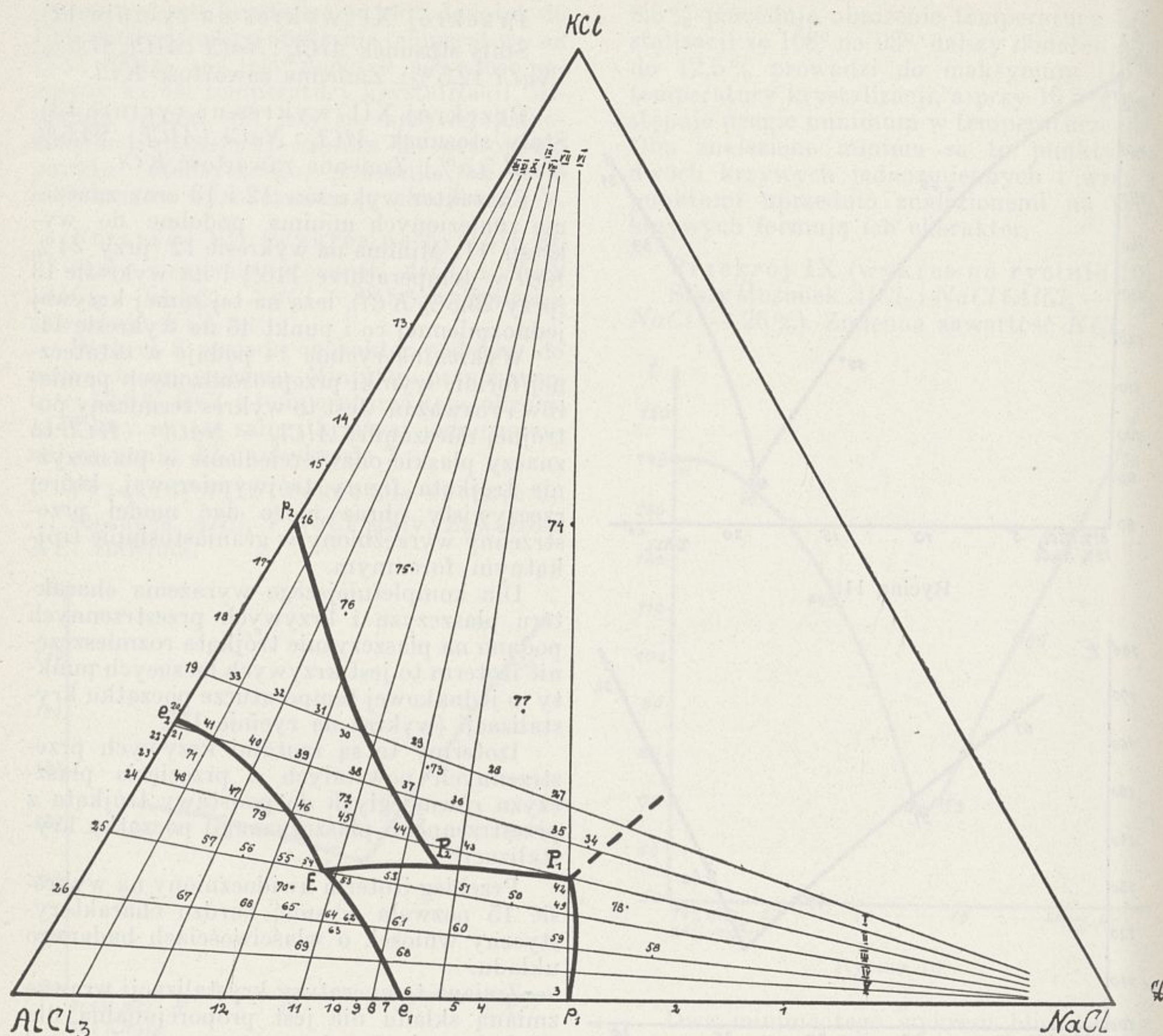
Izotermy te są rzutami krzywych przestrzennych powstałych z przecięcia płaszczyzn równoległych do podstawy trójkąta z przestrzennemi płaszczyznami początku krystalizacji.

Przebieg izoterm uwidoczniony na wykresie 15 pozwala wysnuć bardzo charakterystyczny wniosek o właściwościach badanego układu.

Zmiana temperatury krystalizacji wraz ze zmianą składu nie jest proporcjonalna dla punktów położonych w różnem oddaleniu od punktu eutektycznego, a mianowicie przyrost zawartości jednego ze składników w obszarze położonym w najbliższem otoczeniu punktu eutektycznego powoduje nieproporcjonalnie większą zmianę temperatury krystalizacji, niż analogiczna zmiana w obszarze dalej położonym.

Niską temperaturę topnienia np. 100⁰ można osiągnąć (mimo temperatury eutektycznej 70⁰) jedynie w najbliższem otoczeniu punktu eutektycznego, nieco większe zmiany w składzie mieszanin powodują raptowny przyrost temperatury.

Ujmując powyższe sprawy z punktu widzenia użyteczności otrzymanych wyników dla zagadnienia elektrolitycznego wydzielania aluminjum z chlorku aluminjum, należy zaznaczyć, że nie można prowadzić elektrolizy w temperaturach zbyt bliskich temperatury eutektycznej (70⁰) z powodu raptownego wzrostu temperatury topliwości przy minimalnem wyczerpaniu się $AlCl_3$. Natomiast



Rycina 14.

e_1 — punkt eutektyczny układu $AlCl_3 — NaCl$;
e_2 — „ „ „ $AlCl_3 — KCl$;
p_1 — „ przemiany „ $AlCl_3 — NaCl$;
p_2 — „ „ „ $AlCl_3 — KCl$;
P_1 — potrójny punkt przemiany;
P_2 „ „ „
E — „ „ eutektyczny.

obranie za punkt wyjścia dowolnej mieszanki o temperaturze topliwości 140° daje już możność prowadzenia elektrolizy w stałej temperaturze 140° przy wyczerpaniu $AlCl_3$ dochodzącem nawet do 15% całego stopu.

Streszczenie.

Układ trójskładnikowy $AlCl_3 — NaCl — KCl$ został zbadany w granicach obszaru stężeniowego, w których zawarte mieszanki mają temperaturę topnienia niższą od 250°. W zbadanym obszarze występują następujące punkty charakterystyczne:

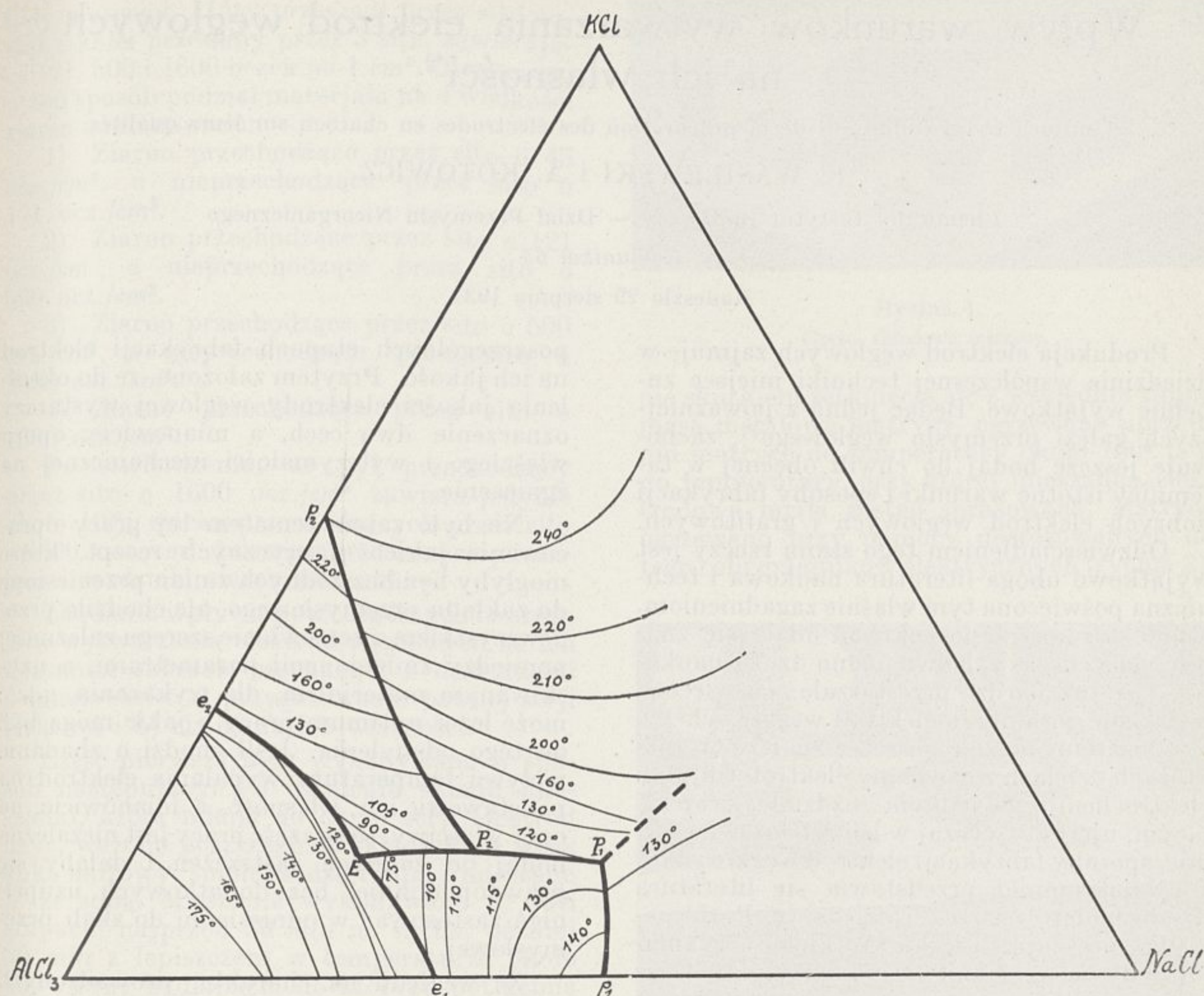
e_1 — Punkt eutektyczny podwójnego układu $AlCl_3 — NaCl$. Skład molowy: $AlCl_3$ — 66%; $NaCl$ — 34%; temperatura topnienia: 93°.

e_2 — Punkt eutektyczny podwójnego układu $AlCl_3 — KCl$. Skład molowy: $AlCl_3$ — 71%; KCl — 29%; temperatura topnienia: 114°.

p_1 — podwójny punkt przemiany w układzie $AlCl_3 — NaCl$. Skład molowy: $AlCl_3$ — 50%; $NaCl$ — 50%; temperatura topnienia: 146°.

p_2 — podwójny punkt przemiany w układzie $AlCl_3 — KCl$. Skład molowy: $AlCl_3$ — 50%; KCl — 50%; temperatura topnienia: 241°.

P_1 — potrójny punkt przemiany o składzie molowym: $AlCl_3$ — 43,5%; $NaCl$ — 43,5%; KCl — 13%; tempərautra topnienia: 123°.



Rycina 15.

P_2 — potrójny punkt przemiany o składzie molowym: $AlCl_3$ — 54%; $NaCl$ — 31%; KCl — 15%; temperatura topnienia 110°.

E — potrójny punkt eutektyczny. Skład molowy: $AlCl_3$ — 66%; $NaCl$ — 20%; KCl — 14%. Temperatura eutektyczna 70°.

ZUSAMMENFASSUNG.

Die Schmelztemperaturen des Systems $AlCl_3$ — $NaCl_3$ — KCl_3.

Das System aus obigen drei Komponenten wurde in den Grenzen des Konzentrationsgebietes durchgeprüft, welches die Mischungen umfasst, die eine unterhalb 250° liegende Schmelztemperatur aufweisen. In diesem Gebiete wurden folgende charakteristischen Punkte aufgefunden:

e_1 — der eutektische Punkt des binären Systems $AlCl_3$ — $NaCl$. Molare Zusammenzetzung: $AlCl_3$ — 66%; $NaCl$ — 34%; Schmelztemperatur: 93°;

e_2 — der eutektische Punkt des binären Systems $AlCl_3$ — KCl. Molare Zusammensetzung: $AlCl_3$ — 71%; KCl — 29%; Schmelztemperatur 114°.

p_1 — der binäre Umwandlungspunkt im System $AlCl_3$ — $NaCl$. Molare Zusammensetzung: $AlCl_3$ — 50%; $NaCl$ — 50%; Schmelztemperatur 146°.

p_2 — der binäre Umwandlungspunkt im System $AlCl_3$ — KCl. Molare Zusammensetzung: $AlCl_3$ — 50%; KCl — 50%; Schmelztemperatur 241°.

P_1 — der ternäre Umwandlungspunkt von der molaren Zusammensetzung: $AlCl_3$ — 43,5%; $NaCl$ — 43,5%; KCl — 13%; Schmelztemperatur 123°.

P_2 — der ternäre Umwandlungspunkt von der molaren Zusammensetzung: $AlCl_3$ — 54%; $NaCl$ — 31%; KCl — 15%; Schmelztemperatur 110°.

E — der ternäre eutektische Punkt. Molare Zusammensetzung: $AlCl_3$ — 66%; $NaCl$ — 20%; KCl — 14%. Eutektische Temperatur: 70°.

Wpływ warunków wytwarzania elektrod węglowych na ich własności*)

L'influence des conditions de la préparation des électrodes en charbon sur leurs qualités

L. WASILEWSKI i A. KOTOWICZ

Chemiczny Instytut Badawczy — Dział Przemysłu Nieorganicznego

Komunikat 65

Nadeszło 29 sierpnia 1934

Produkcja elektrod węglowych zajmuje w dziedzinie współczesnej techniki miejsce zupełnie wyjątkowe. Będąc jedną z poważniejszych gałęzi przemysłu węglowego[1]), zachowuje jeszcze bodaj do chwili obecnej w tajemnicy istotne warunki i sposoby fabrykacji dobrych elektrod węglowych i grafitowych. Odzwierciadleniem tego stanu rzeczy jest wyjątkowo uboga literatura naukowa i techniczna poświęcona tym właśnie zagadnieniom. Mimo starannych poszukiwań udało się znaleźć dotychczas zaledwie jedno dzieło naukowe, i to już bardzo przestarzałe, poświęcone wyłącznie produkcji elektrod węglowych[2]).

Pozatem można jeszcze znaleźć w niektórych dziełach z dziedziny elektrotermji lub elektrochemji po jednym rozdziale, zawierającym, ujęte zazwyczaj w bardzo krótkiej formie, sposoby fabrykacji elektrod węglowych[3]).

Najskromniej przedstawia się literatura działu badawczego z tej dziedziny. Poza niewielką broszurą[4]) i kilku krótkiemi artykułami, jedynie względnie liczne opisy patentowe mogą świadczyć o tem, że się w tej gałęzi techniki jednak myśli i że postęp przecież się i tutaj zaznacza.

Doskonałą ilustracją stosunków panujących w tej dziedzinie jest zdanie jednego z wybitnych fachowców przetwórczego przemysłu węglowego który nazywa fabryki elektrod węglowych „twierdzami, przez których bramy jedynie wtajemniczeni wejść mogą", samą zaś technikę produkcji elektrod węglowych — „czarną magją"[5]).

* * *

Zadaniem niniejszej pracy było zbadanie jak wpływają zmiany warunków fizycznych w poszczególnych etapach fabrykacji elektrod na ich jakość. Przytem założono, że do określenia jakości elektrody węglowej wystarczy oznaczenie dwu cech, a mianowicie: oporu właściego i wytrzymałości mechanicznej na zgniecenie.

Nie było zatem tematem tej pracy opracowanie jakichś fabrycznych recept, które mogłyby być bez żadnych zmian przeniesione do zakładu przemysłowego, ale chodziło przedewszystkiem o zestawienie szeregu zależności pomiędzy zmienianemi parametrami, a uzyskiwanym materjałem, dla wykazania, gdzie może leżeć optimum pracy, i jakie mogą być od tego odchylenia. Jeśli chodzi o zbadanie wpływu temperatury wypalania elektrod na podstawową ich własność, a mianowicie, na opór właściwy, to ta część pracy jest niezależna bodaj od żadnych zastrzeżeń i dałaby się prawdopodobnie, bez dodatkowych uzupełnień zastosować w odniesieniu do skali przemysłowej.

Ze względu na charakter prowadzonych badań, a mianowicie postawienie sobie również za zadanie zbadanie wpływu zanieczyszczeń (popiołu) na własności elektrody węglowej, użyto jako materjału wyjściowego węgla w możliwie czystej postaci. W tych warunkach bowiem można było, przez dodawanie różnych ilości poszczególnych składników popiołu (np. SiO_2, Fe_2O_3 i t. d.), zbadać, z pewnem przybliżeniem, wpływ tego parametru na charakter uzyskiwanej elektrody. Najodpowiedniejszym podstawowym materjałem do wyrobu doświadczalnych elektrod okazał się z tych względów koks naftowy. Stosowany materjał zawierał według wykonanych analiz około: 0,02% popiołu i 0,49% wilgoci. Jako lepiszcza użyto smoły pogazowej (z gazowni Warszawskiej) t. zw. drogowej Nr. 1 o zawartości popiołu w ilości około 0,06%. Wreszcie trzecim składnikiem zasadniczym była sadza. Z pośród kilku gatunków jakie miano do dyspozycji najlepszy zawierał jeszcze około 0,45% popiołu. Wobec tego, że do sporządzenia odnośnych mieszanek, sadzy nie używano więcej niż 5%, uznano ten gatunek za dostatecznie czysty.

Po zmieleniu koksu naftowego przesiano go przez sito, zawierające 45 oczek na 1 cm^2.

*) Referat wygłoszony w czerwcu 1933 r. na III Zjeździe Chemików Polskich we Lwowie.

1) C. L. Mantell, „Industrial Carbon", London, 1928, str. 267.

2) Dr. Julius Zellner, „Die Künstlichen Kohlen", Berlin. 1903. (W publikacji niniejszej nie uwzględniowo nowego wydania tego dzieła, opracowanego przez Arenda, które dopiero niedawno ukazało się na rynku).

3) W literaturze polskiej znaleziono jedynie dwa artykuły związane do pewnego stopnia z omawianem zagadnieniem. Przemysł Chem. **8**, 23 i 129, (1924).

4) Gustaw Schuchardt, „Kohlenelektroden für elektrische Öfen". Berlin. 1928.

5) C. L. Mantell „Industrial Carbon". London, 1928, str. 259.

Cały materjał, który przeszedł przez sito został z kolei przesiany przez 3 sita, zawierające 121, 500 i 1600 oczek na 1 *cm*². Otrzymano w ten sposób podział materjału na 4 wielkości ziaren a mianowicie:

1) Ziarno przechodzące przez sito o 45 ocz./*cm*², a nieprzechodzące przez sito o 121 ocz./*cm*².

2) Ziarno przechodzące przez sito o 121 ocz./*cm* , a nieprzechodzące przez sito o 500 ocz./*cm*².

3) Ziarno przechodzące przez sito o 500 ocz./*cm*², a nieprzechodzące przez sito o 1600 ocz./*cm*².

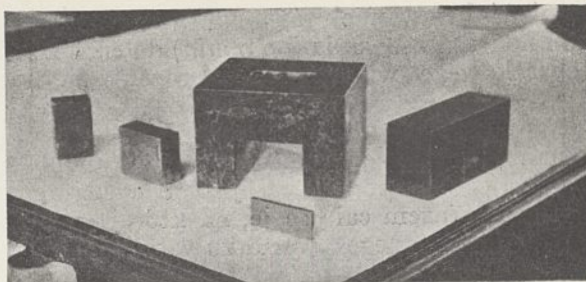
4) Ziarno przechodzące przez sito o 1600 ocz./*cm*².

Po stwierdzeniu, że pył przechodzący przez sito o 1600 ocz./*cm*² zawiera jedynie około 10% ziaren przechodzących przez sito o 6400 ocz./*cm*² dalszego przesiewania, a zatem i rozdziału ziaren zaniechano.

Zbadanie wpływu poszczególnych warunków wytwarzania elektrod węglowych na ich własności składało się naogół z dwu części a mianowicie: a) przygotowania pewnej serji elektrod i b) zbadania ich własności.

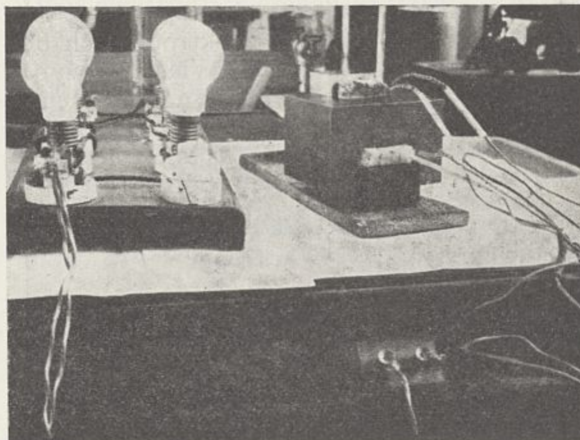
Część pierwsza była wykonywana w sposób następujący: Po ustaleniu składu mieszanki, którą miano do danej serji elektrod użyć, ważono poszczególne składniki, a więc: koks naftowy, smołę, sadzę i inne i mieszano je ze sobą. Mieszanie wykonywano w dwu etapach, najprzód 30 *min* na sucho, później 30 *min* z lepiszczem w temperaturze około 100⁰. Przy badaniach, do których potrzebna była większa ilość jednakowej masy do prasowania, mieszanie składników wykonywano w mieszalniku z ogrzewaniem olejowem, w wypadku zaś, gdy skład poszczególnej elektrody miał być inny, mieszanie składników odbywało się w zlewkach szklanych na łaźni piaskowej. Względnie długi czas, jaki stosowano w obydwu wypadkach do mieszania, dawał gwarancję uzyskania dobrego wzajemnego wymieszania poszczególnych składników, użytych do zestawienia masy elektrodowej niezależnie od tego czy było ono przeprowadzone w mieszalniku czy też w zlewce. Ilość masy użytej do sprasowania jednego brykietu wynosiła 14 *g*. Prasowanie wykonywano przy pomocy matrycy na hydraulicznej prasie olejowej.

Ze względu na to, że wykonane elektrody miały być badane na wielkość oporu właściwego, oraz wytrzymałość na zgniecenie, uznano za właściwe wykonywać je jako bryły prostopadłościenne. Dlatego też użyta matryca, w której brykiety elektrodowe były formowane, miała otwór o przekroju prostokątnym (rycina 1).



Rycina 1.
Części składowe matrycy.

Ze względu na to, by w czasie prasowania masy elektrodowej nie nastąpiło jej oziębienie skutkiem zetknięcia się z względnie zimną masą metalową matrycy, ogrzewano uprzednio matrycę do temperatury około 100⁰ t. j. do temperatury, przy której mieszanka elektrodowa miała zostać sprasowana. Matrycę ogrzewano przy pomocy dostosowanych do tego celu grzejników elektrycznych (rycina 2).



Rycina 2.
Ogrzewanie matrycy przed prasowaniem.

Prasa hydrauliczna napędzana zapomocą przekładni pasowej motorem elektrycznym pozwalała na uzyskiwanie zupełnie równomiernego ruchu tłoka, ściskającego matrycę. Ciśnienie odczytywano z tablic na podstawie wskazań, cechowanego manometru.

Po osiągnięciu odpowiedniego ciśnienia wyłączano motor i trzymano matrycę pod prasą dokładnie w ciągu 5 minut. Skutkiem sprasowywania się mieszanki strzałka manometru w miarę postępu czasu wykazywała coraz to mniejsze ciśnienie. Końcowe wskazania manometru (t. j. po 5 *min*) było każdorazowo odnotowywane.

Na podstawie danych dotyczących wskazań manometru na prasie hydraulicznej, odnośnie do ciśnienia maksymalnego i spadku tegoż ciśnienia po przetrzymaniu po upływie 5 minut, wprowadzono pojęcie plastyczności mieszanki przez liczbowe ujęcie procentu sprasowania. Procent sprasowania należy ro-

zumieć jako stosunek różnicy ciśnień początku i końca prasowania (po 5 *min*) do ciśnienia początkowego, wyrażonego w procentach.

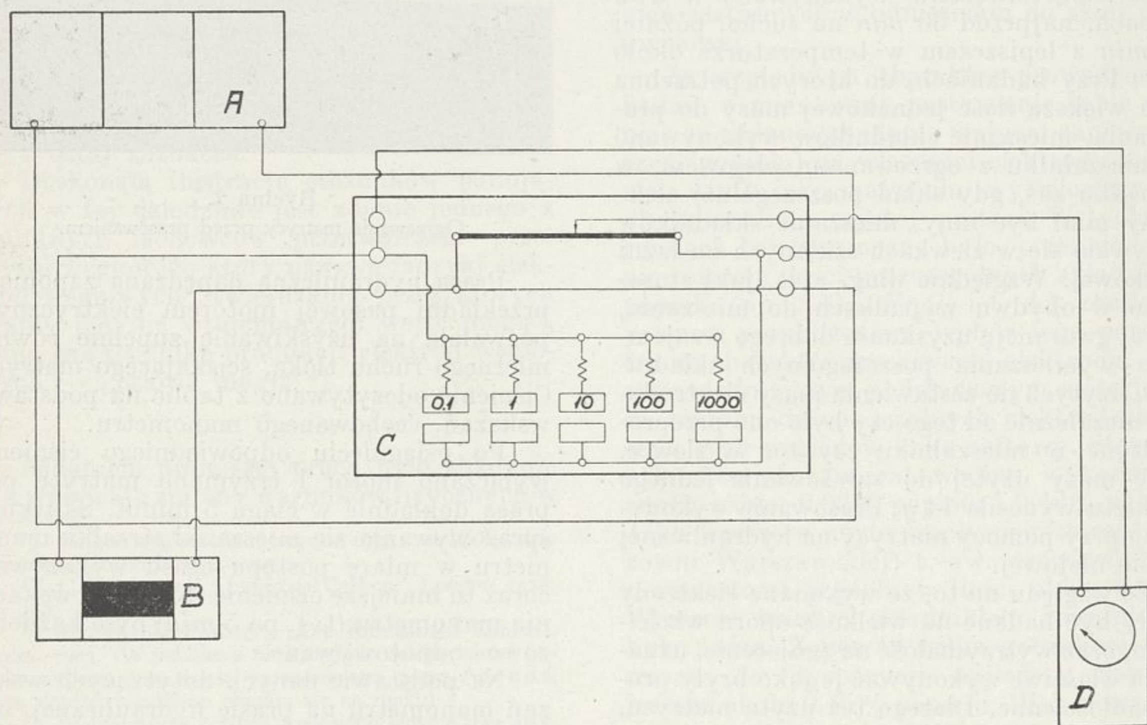
Tak otrzymane brykiety elektrodowe były wypalane w tyglu grafitowo-szamotowym. Celem uzyskania niespaczonego wyniku wpływu jakiegoś czynnika na jakość elektrody, wypalano razem całą serję, na której wpływ danego zmiennego warunku wytwarzania elektrod miano zbadać. Aby uchronić brykiety węglowe od działania powietrza w wysokiej temperaturze pieca, pokrywano je grubą warstwą zmielonego koksu naftowego. Brykiety elektrodowe po wyjęciu z matrycy i oziębieniu, a więc i po stwardnieniu były odpowiednio znaczone[6]). Brykiety przeznaczone do wypalania były układane w tyglu szamotowym według pewnego porządku, tak że można było zupełnie pewnie, mimo jednoczesnego wypalania większej ich ilości, określić na podstawie znakowania wszystkie warunki, w jakich dana elektroda została wykonana.

Wypalanie brykietów elektrodowych odbywało się w dwu etapach. Właściwe wypalanie wykonywano w silitowym piecu elektrycznym. Jedynie ze względu na trudność utrzymania tego pieca w stosunkowo niskiej temperaturze, potrzebnej w czasie pierwszej fazy odpędzania lepiszcza, trzeba się było uciec do podzielenia czynności wypalania elektrod na dwie części. Część pierwsza, to jest powolne odpędzenie lepiszcza, była wykonywana w niewielkim piecu z cegieł, ogrzewanym palnikami gazowemi, część drugą zaś, to jest właściwe wypalanie, przeprowadzano we wspomnianym wyżej piecu elektrycznym.

Dla całkowitego odpędzenia użytego lepiszcza dostateczna była temperatura około 400°. W temperaturze tej przetrzymywano brykiety elekrodowe 2 *godz.* Dla wszystkich wykonywanych seryj elektrod pierwsza część wypalania t. j. odpędzenie lepiszcza była przeprowadzona zawsze w sposób jednakowy. Całkowity czas wypalania w piecu elektrycznym, wynosił ok. 8 *godz.* Odnośnie do wypalania w piecu silitowym to czas trwania jak również i stosowana temperatura były dostosowywane odpowiednio do tego, czy czynniki te miały również stanowić zmienny badany parametr, którego wpływ na jakość elektrody miał być określony.

Ze względu na stosunkowo mały rozmiar elektrod bieg temperatury w piecu elektrycznym ustalono następujący: pierwsze 400° osiągano w ciągu względnie krótkiego czasu bo 1-ej godziny, dalej już ogrzewano z szybkością 200°/*godz.* W najwyższej temperaturze utrzymywano elektrody w ciągu dwóch *godz.* Oziębiano wreszcie z szybkością nie większą

[6]) Bardzo celowem okazało się wykonywanie napisu ołówkiem chemicznym.



Rycina 3.
Schemat montażowy pomiaru oporu właściwego elektrody węglowej.
A — akumulator; *B* — podstawka metalowa z elektrodą węglową; *C* — mestek Wheatstone'a z wbudowanemi oporami porównawczemi; *D* — galwanometr.

niż 400°/*godz*. Oziębianie pieca notowano jedynie do temperatury ok. 700°, gdyż później było ono po wyłączeniu prądu znacznie wolniejsze niż 400°/*godz*. Temperaturę określano przy pomocy termopary Pt—PtRh umieszczonej w osłonie kwarcowej wewnątrz tygla z elektrodami.

Otrzymane w takich warunkach elektrody były z kolei poddawane próbom, które miały określić ich własności. Wykonywano to przez pomiar oporu właściwego i zbadanie wytrzymałości na zgniecenie.

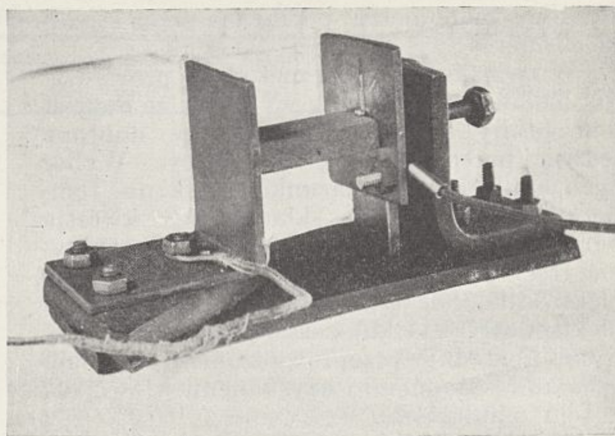
Pomiar oporu właściwego wykonywano według schematu przedstawionego na rycinie 3. C jest to mostek Wheatstone'a z wbudowanemi oporami porównawczemi w wykonaniu firmy Ruhstrat a (Göttingen), B — zaś podstawką metalową do załączenia elektrody węglowej do obwodu prądowego. Pomiar oporu właściwego elektrody rozpoczynano od oznaczenia oporu obwodu (druty, kontakty), w który później włączano elektrodę badaną. W celu oznaczenia oporu obwodu umieszczano w podstawce metalowej zamiast elektrody, prostopadłościan ze stali o wymiarach 20 . 40 . 50 *mm* o oporze tak małym (ok. 6.10^{-6} Ω), że można go było w obliczeniach nie uwzględniać[7]). Opór obwodu wynosił zazwyczaj ok. 0,04 Ω. Różnice oporu sprawdzone przy różnych położeniach bloku stalowego nie przekraczały 0,002 Ω.

Po określeniu oporu obwodu, załączano elektrodę badaną. Wobec tego, że kontakt między metalem, a elektrodą węglową jest znacznie mniej dokładny niż między dwoma metalami, należało sobie zapewnić, aby jakieś opory dodatkowe nie zmniejszały dokładności pomiaru. Najodpowiedniejszą w tym wypadku okazała się rtęć. Kropla rtęci wciśnięta między powierzchnię elektrody, a blachę miedzianą, stanowiącą okładzinę podstawki, znacznie ułatwia wykonanie pomiaru. Miedziana blacha miała w tym celu wyrobione niewielkie wgłębienie w której kropla rtęci mogła się utrzymać. Rycina 4 jest fotografją podstawki wraz z załączoną elektrodą w czasie pomiaru oporu elektrody.

Oto szereg pomiarów wykazujących zalety zastosowanej metody:

Opór elektrody mierzony bez użycia rtęci 0,1053 Ω, 0,1035 Ω, 0,0955 Ω (przy różnych położeniach elektrody). Opór tej samej elektrody mierzony przy użyciu rtęci — 0,0888 Ω, 0,0878 Ω (przy różnych położeniach elektrody).

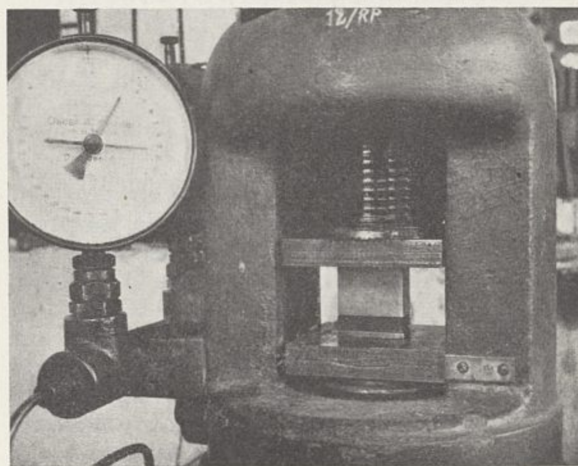
Przykład wykonania pomiaru oporu właściwego elektrody. Opór obwodu w omach 0,341. Opór obwodu po załączeniu elektrody



Rycina 4.
Podstawka metalowa do załączenia elektrody węglowej w czasie pomiaru jej oporu właściwego.

0,0757 Ω, 0,0821 Ω (przy różnych położeniach) Opór elektrody w omach = 0,0757 — 0,0341 = 0,0413.

Pomiar wytrzymałości elektrody na zgniecenie wykonywano na hydraulicznej prasie olejowej (rycina 5). W tym celu umieszczano elektrodę między dwie płaskie płyty stalowe i po lekkiem dociśnięciu uruchamiano motor, poruszający przekładnię pasową połączoną z prasą. Wobec tego, że przy badaniach wytrzymałościowych pewną rolę odgrywa również prędkość, z jaką działa siła miażdżąca, należało przestrzegać, by szybkość poruszającego się tłoka była zawsze jednostajna. Osiągano to przez stałe stosowanie napędu motorem elektrycznym, który przy stałem napięciu prądu w sieci i normalnem obciążeniu ma zawsze tę samą ilość obrotów. Ciśnienie przy którem następowało zmiażdżenie materjału wykazywała luźno osadzona



Rycina 5.
Pomiar wytrzymałości na zgniecenie elektrody węglowej.

7) Nie użyto w tym wypadku prostopadłościanu miedzianego, gdyż miano do dyspozycji stalowy (stempel od matrycy), którego opór elektryczny był dostatecznie mały.

strzałka manometru, pociągana przez strzałkę ciśnienia.

W związku z podaną metodyką prowadzenia badań należy jeszcze wyjaśnić, że nie jest ona jakby narzucona, albo też dobrana jeszcze przed rozpoczęciem pracy. Wybór tych a nie innych warunków (jak np. temperatura mieszania składników, kwestja ogrzewania matrycy przed prasowaniem, użycie rtęci przy oznaczeniu oporu właściwego elektrod, dobór czasu wypalania brykietów elektrodowych i t. d.), został podyktowany jedynie uprzednio przeprowadzonemi doświadczeniami wstępnemi i uzyskanemi w związku z tem rezultatami.

elektrod, wykonanych dla określenia wpływu ilości grubego ziarna, podaje tablica I.

Pozostałe warunki przygotowania elektrod, które stosowano przy tej serji są następujące: ciśnienie prasowania 500 kg/cm^2, temperatura wypalania 1200°.

Tablica II oraz wykresy na rycinie 6 wyjaśniają jak ważny jest odpowiedni dobór różnych wielkości ziaren użytych do sporządzenia mieszanki elektrodowej. Krzywa *a* wykazuje, iż najlepiej daje się prasować mieszanka, zawierająca najgrubsze ziarno w granicach 25—40%. Elektroda o zawartości 100% grubego ziarna ma największy opór właściwy. Powodem tego jest prawdopodobnie

TABLICA I.

% ziarna Nr. 45	Ilości poszczególnych składników wyrażone w gramach						Nr. porządkowy
	Nr. 45	Nr. 121	Nr. 500	Nr. 1600	sadza	smoła	
100	11,20	—	—	—	—	2,8	1
75	8,40	0,70	0,50	1,37	0,23	2,8	2
50	5,60	1,40	1,00	2,74	0,46	2,8	3
40	4,48	1,64	1,24	3,29	0,55	2,8	4
25	2,80	2,06	1,54	4,11	0,69	2,8	5
10	1,12	2,47	1,85	4,94	0,82	2,8	6

Przystępując do niniejszej pracy, przewidywano zbadanie następujących zależności:

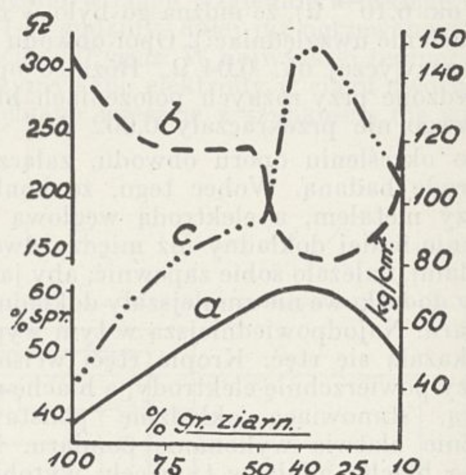
1) wpływ składu mieszanki:
   a) wpływ ilości grubego ziarna koksu naftowego,
   b) wpływ ilości lepiszcza,
   c) wpływ ilości i jakości zanieczyszczeń (popiołu),
2) Wpływ ciśnienia prasowania brykietów.
3) ,, temperatury wypalania elektrod.
4) ,, czasu wypalania elektrod.

Wkrótce jednak przekonano się, że prócz wyżej wymienionych czynników ogromny wpływ na jakość uzyskiwanego materjału elektrodowego ma również czas i temperatura wygrzewania mieszanki elektrodowej przed sprasowaniem na brykiet. W związku z tem trzeba było w całym szeregu przeprowadzonych już badań wnieść odpowiednie poprawki.

Określenie wpływu składu mieszanki na jakość uzyskiwanych elektrod rozpoczęto od zbadania wpływu ilości najgrubszego ziarna koksu naftowego t. j. przechodzącego przez sito o 45 $ocz./cm^2$, a nieprzechodzącego przez sito o 121 $ocz./cm^2$.

Punktem wyjściowym była mieszanka zestawiona na podstawie niektórych danych z literatury[8]).

Skład poszczególnych sześciu rodzajów



Rycina 6.

Zależność procentu sprasowania, oporu właściwego i wytrzymałości na zgniecenie od procentowej zawartości grubego ziarna.

W przedstawionych wykresach zachowano jednolite znakowanie, a mianowicie:

———— oznacza zależność procentu sprasowania od zmiennego czynnika,

– – – – oznacza zależność oporu właściwego od zmiennego czynnika,

-·-·-·- oznacza zależność wytrzymałości na zgniecenie od zmiennego czynnika.

TABLICA II.

% grubego ziarna . .	100	75	50	40	25	10
% sprasowania . . .	40	49	56	62	59	51
Opór właściwy w Ω	310	241	241	157	159	242
Wytrzymałość na zgniecenie w kg/cm^2 . .	42	79	92	146	151	101

8) Clacher, London Elec. Rev. **68** (1911) 99 oraz Zellner und Kuch, Ullmann. Encyklopedie der technischen Chemie. **4**, 324, (1929).

TABLICA III.

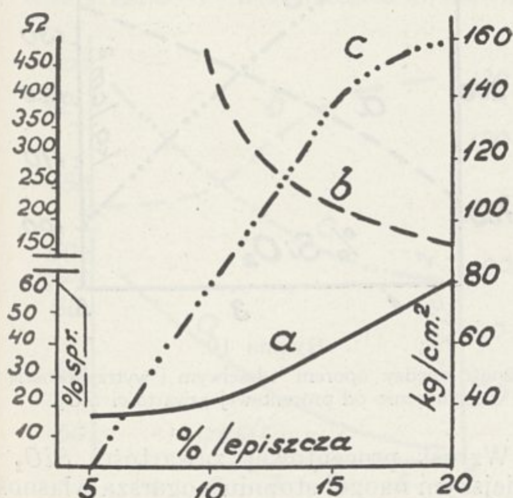
Nr. porządkowy	% smoły	Ilości poszczególnych składników wyrażone w gramach					
		Nr. 45	Nr. 121	Nr. 500	Nr. 1600	sadza	smoła
1	5	5,32	1,89	1,45	4,01	0,63	0,70
2	10	5,04	1,80	1,37	3,79	0,60	1,40
3	15	4,76	1,71	1,29	3,57	0,57	2,10
4	20	4,48	1,64	1,24	3,29	0,55	2,80

dużo pustych miejsc między grubemi ziarnami koksu. Najmniejszy opór wykazuje elektroda o zawartości 40% grubego ziarna (krzywa *b*). Badanie wytrzymałości na zgniecenie tej serji elektrod wykazuje, iż najlepsza pod tym względem jest elektroda zawierająca 25% grubego ziarna, najgorsza zaś zawierająca 100% (krzywa *c*).

Aby zbadać wpływ ilości użytego lepiszcza, sporządzono elektrody o zawartości od 5 do 20% lepiszcza. Skład poszczególnych mieszanek użytych do wykonania brykietów podaje tablica III. Dla uniknięcia odchyleń w uzyskiwanych wynikach przyjęto do mieszanki elektrodowej użyć w tym wypadku procentowy skład ziaren zgodny z Nr. 4 z tablicy I, t. j. zawierający 40% najgrubszego ziarna. Pozostałe warunki przygotowania elektrod, jakie stosowano dla tej serji są: ciśnienie prasowania 500 kg/cm^2, temperatura wypalania 1200°. Tablica IV oraz wykres 7 ujmują uzyskane dla tej serji elektrod rezultaty.

TABLICA IV.

% smoły	5	10	15	20
% sprasowania . . .	16	20	40	55
Opór właściwy w Ω . .	1155	455	224	161
Wytrzymałość na zgniecenie w kg/cm^2. . .	20(?)	80	138	158



Rycina 7.
Zależność między procentem sprasowania, oporem właściwym i wytrzymałością na zgniecenie a procentową zawartością użytego lepiszcza.

Jak widać z ryciny 7 (krzywa *a*), w miarę zmniejszania ilości smoły, mieszanka pozwala się coraz to mniej prasować. Z otrzymanych danych można sądzić, że i dodatek powyżej 20% smoły byłby pożądany, sąd taki jednak byłby mylny. Za zupełnie dostateczną należy uznać zawartość około 18 — 19%. Przy stosowaniu 20% pewna niewielka część lepiszcza wycieka przez wąskie szpary podkładki matrycy w czasie prasowania brykietu. W najogólniejszem ujęciu sprawa stosowania odpowiedniej ilości lepiszcza da się w następujący sposób wyrazić: im więcej drobnego materjału, dłuższe mieszanie i wygrzewanie, tem więcej trzeba dodać lepiszcza, by uzyskać dobrą i plastyczną mieszankę do prasowania.

Omawiane w tej chwili zależności jako szczególnie skomplikowanej natury wymagają jeszcze specjalnych studjów i doświadczeń i nie zostały w tej pracy jeszcze odpowiednio uporządkowane.

Krzywe *b* i *c* wykazują, iż w miarę zmniejszania się ilości lepiszcza elektroda wybitnie się pogarsza: opór właściwy rośnie, wytrzymałość mechaniczna zaś maleje. O ile mieszanka ma zamało lepiszcza, jest ona raczej sypka niż plastyczna. Podczas prasowania cząsteczki koksu nie mogą się względem siebie przesuwać (zbyt duży spółczynnik tarcia) i są jedynie nawzajem zbliżane. Pomiędzy cząsteczkami koksu pozostają duże pory niewypełnione ani drobniejszemi cząsteczkami koksu ani też lepiszczem, którego niema w dostatecznej ilości. Mieszanka taka źle się prasuje, gdyż niema przesuwania wzajemnego cząsteczek, a więc i spadku ciśnienia podczas prasowania (krzywa *a*, wykres 7). Po wypaleniu znaczna ilość porów powoduje duży opór właściwy i małą wytrzymałość mechaniczną (krzywe *b* i *c*, wykres 7).

Aby zbadać wpływ zawartości popiołu sporządzono trzy serje elektrod:

1) I serja zawierała zmienne ilości Fe_2O_3 w granicach od 0 do 1,5%.

2) II serja zawierała zmienne ilości Al_2O_3 w granicach od 0 do 5%.

3) III serja zawierała zmienne ilości SiO_2 w granicach od 0 do 5%.

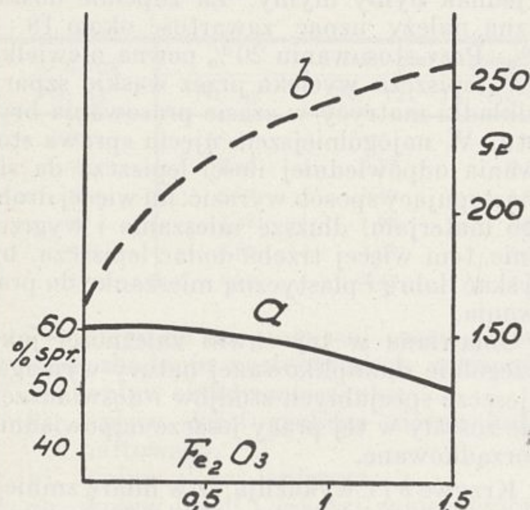
Tlenek żelazowy i tlenek aluminjowy użyte do tego celu były to drobnoziarniste proszki przechodzące przez sito o 6400 otworów na

1 cm^2. Jako krzemionkę stosowano czysty, wymyty kwasem solnym i wodą, piasek czeski, przechodzący przez sito o 1600 otw./cm^2, a nie przechodzący przez sito o 4900 otw./cm^2. Skład użytej mieszanki elektrodowej oraz warunki prasowania i wypalania były takie same, jak dla elektrody Nr. 4 z tablicy I.

Wykres 8 oraz tablica V podają rezultaty uzyskane dla elektrod zawierających Fe_2O_3.

TABLICA V.

% Fe_2O_3	0	0,5	1,0	1,5
% sprasowania . . .	60	61,5	56	50
Opór właściwy w Ω . .	161	227	229	258



Rycina 8.
Zależność procentu sprasowania i oporu właściwego od procentowej zawartości Fe_2O_3.

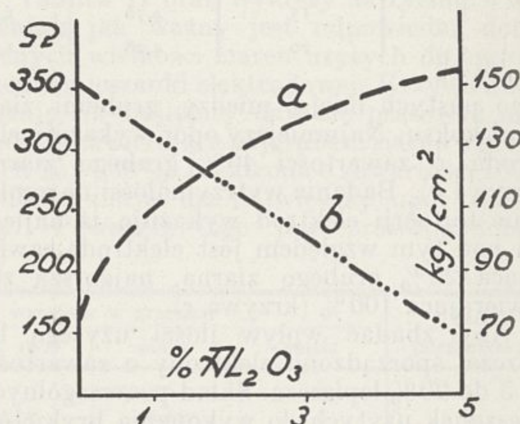
Charakterystyczna jest krzywa *a* (wykres 8), wykazująca zależność między procentem sprasowania a procentową zawartością Fe_2O_3; w miarę zwiększania się zawartości Fe_2O_3 mieszanka coraz gorzej się prasuje, co wskazuje, iż Fe_2O_3 nasiąka smołą. Jak widać z wykresu 8 (krzywa *b*) w miarę wzrostu procentowej zawartości Fe_2O_3 zwiększa się opór właściwy elektrody. Powodem tego jest, że Fe_2O_3 w warunkach normalnych jest złym przewodnikiem prądu i w ten sposób odizolowuje od siebie poszczególne cząsteczki dobrze przewodzącego koksu zwiększając tem samem opór właściwy elektrody. Na wytrzymałość na zgniecenie tlenek żelazowy w sposób wyraźny nie wpływa.

Jak widać z tablicy VI i wykresu na rycinie 9 wzrost procentowej zawartości Al_2O_3

TABLICA VI.

% Al_2O_3	0	1	3	5
Opór właściwy w Ω . .	161	263	309	367
Wytrzymałość na zgniecenie w kg/cm^2 . . .	152	130	108	68

wpływa na elektrodę niekorzystnie (krzywa *a*), zwiększając bardzo jej opór właściwy (367 omów przy 5% Al_2O_3) i zmniejszając wytrzymałość mechaniczną do połowy normalnej już przy zawartości 5% Al_2O_3 (krzywa *b*).

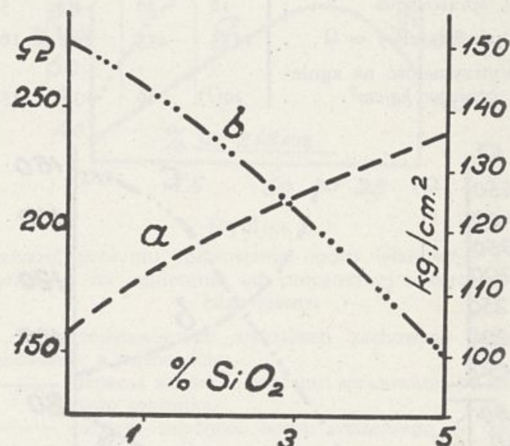


Rycina 9.
Zależność między oporem właściwym i wytrzymałością na zgniecenie od procentowej zawartości Al_2O_3.

Tablica VII i wykres na rycinie 10 ujmują rezultaty uzyskane dla serji elektrod zawierających SiO_2.

TABLICA VII.

% SiO_2	0	1	3	5
Opór właściwy w Ω . .	161	185	210	241
Wytrzymałość na zgniecenie w kg/cm^2 . . .	150	144	124	100



Rycina 10.
Zależność między oporem właściwym i wytrzymałością na zgniecenie od procentowej zawartości SiO_2.

Wzrost procentowej zawartości SiO_2 w mniejszym naogół stopniu pogarsza własności elektrody aniżeli wzrost zawartości Al_2O_3, a mianowicie: jej opór właściwy wzrasta do 240 omów, wytrzymałość na zgniecenie zaś zmniejsza się do 100 kg/cm^2 przy 5% SiO_2.

Uwzględniając jednak to, że SiO_2 jest przeważnie bardzo niepożądanem zanieczyszczeniem (np. przy otrzymywaniu *Al*), zbyt dużą zawartość tegoż w elektrodzie uważa się za niewskazaną.

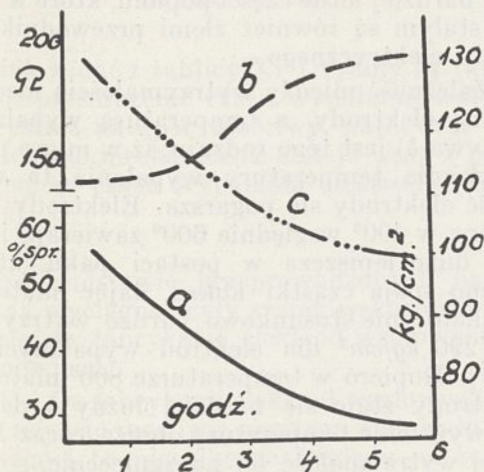
Należy podkreślić, że przyrządzanie sztucznie zanieczyszczonej mieszaniny może dać ewentualnie obraz w pewnej mierze odchylający się od zanieczyszczeń występujących naturalnie w materjałach wyjściowych. Wyświetlenie tych niuansów będzie przedmiotem dalszych badań przy rozwijaniu niniejszej pracy.

Zbyt długie przetrzymywanie mieszanki węglowej w temperaturze ok. 100° powoduje to, że staje się ona coraz mniej plastyczna, dając coraz to gorsze brykiety elektrodowe. Trudno jest dać pewną odpowiedź co jest tego powodem. Z możliwych kilku przypuszczeń najbardziej prawdopodobne jest to, że zachodzi tu zjawisko związanego z czasem nasiąkania porowatych ziaren koksu naftowego płynną masą smoły pogazowej. Niewsiąknięta pozostałość smoły, spełniająca właściwą swoją rolę lepiszcza poszczególnych ziaren, staje się wówczas za mała dla wytworzenia należytego fizycznego ich powiązania.

Do wykonania odpowiedniej serji brykietów elektrodowych o zmiennym czasie wygrzewania przed sprasowaniem użyto mieszanki o składzie jak dla elektrody Nr. 5 z tablicy I. Prasowano pod ciśnieniem 400 *kg* na cm^2, wypalano w temperaturze 1200°.

TABLICA VIII.

Czas wygrzewania w *godz*	0,5	1,5	2,3	3,2	3,7	4,25	5	5,75
% sprasowania . . .	56	51	32	30	32	30	28	28
Opór właściwy w Ω .	142	146	147	181	185	182	194	192
Wytrzymałość na zgniecenie w kg/cm^2 . .	130	111	98,4	110	91	102	100	100



Rycina 11.

Zależność procentu sprasowania, oporu właściwego i wytrzymałości na zgniecenie od czasu wygrzewania mieszanki przed sprasowaniem.

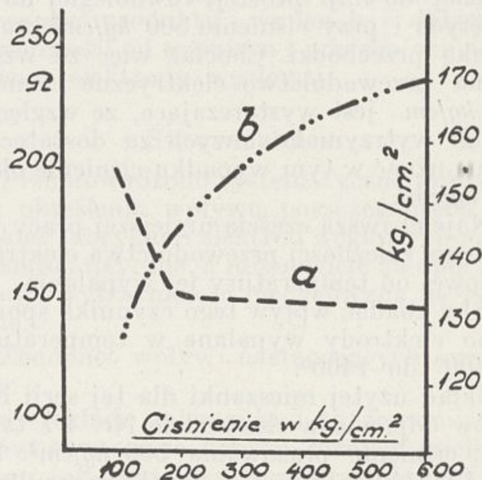
Tablica VIII i wykres na rycinie 11 wykazują jak niekorzystnie wpływa zbyt długie wygrzewanie mieszanki przed sprasowaniem na własności elektrody węglowej. Krzywa *a* (rycina 11) wyraża nam zależność procentu sprasowania od czasu wygrzenia mieszanki przed brykietowaniem. Jak widać z wykresu, w granicach od 0,5 do 4 *godz* spadek procentu sprasowania mieszanki był prawie proporcjonalny do czasu jej wygrzewania. W granicach 4—6 *godz* cząsteczki koksu już smołą dalej nie nasiąkają, co się wyraża stałym prawie procentem sprasowania.

Z wykresu na rycinie 11 wynika pozatem, iż zbyt długie wygrzewanie mieszanki wpływa bardzo niekorzystnie na jakość otrzymywanych elektrod, zwiększa się bowiem ich opór właściwy (krzywa *b*) oraz zmniejsza wytrzymałość mechaniczna (krzywa *c*).

Aby zbadać wpływ ciśnienia prasowania mieszanki, sporządzono elektrody prasowane pod ciśnieniem od 100 do 600 *atm*. Skład użytej mieszanki był identyczny jak dla elektrody Nr. 5 z tablicy I. Temperatura wypalania 1200°.

TABLICA IX.

Ciśnienie prasowania w kg/cm^2	100	200	300	400	500	600
Opór właściwy w Ω .	200	152	153	153	152	145
Wytrzymałość na zgniecenie w kg/cm^2 . .	128	150	148	146	170	166



Rycina 12.

Zależność oporu właściwego i wytrzymałości na zgniecenie od ciśnienia prasowania mieszanki węglowej.

Jak to widać z tablicy IX i z wykresu na rycinie 12 (krzywa *a*), w miarę wzrostu ciśnienia prasowania zmniejsza się opór właściwy uzyskanych elektrod, przyczem przy ciśnieniu 100 kg/cm^2 cząsteczki koksu już na tyle się do siebie zbliżyły, że opór właściwy takiej elektrody wynosi 200 omów. Przy podwyższeniu ciśnienia prasowania do 200 kg/cm^2 opór wła-

ściwy maleje do 152 omów, co oznacza, że przy tem ciśnieniu można cząsteczki koksu jeszcze bardziej zbliżyć do siebie i w ten sposób otrzymać lepszy kontakt między niemi (w sensie przewodnictwa elektrycznego). Dalsze podwyższenie ciśnienia prasowania cząsteczek węgla nie zbliża ich już w taki sposób, by opór właściwy malał o wielkość możliwą do zaobserwowania. Widocznie, że przy ciśnieniu 200 *kg/cm*^{2} kontakt jest już między cząsteczkami koksu dostatecznie duży i dalsze podwyższanie ciśnienia jakkolwiek niewątpliwie zbliża je do siebie, jednak wielkości oporu właściwego prawie nie zmienia. Dopiero przy ciśnieniu trzykrotnie większem t. j. przy 600 *kg/cm*^{2} zaznacza się nieznaczny spadek oporu właściwego do 145 omów. Jak widać z powyższego, stosowanie wyższego ciśnienia prasowania ponad 200 *kg/cm*^{2} nie zmniejsza praktycznie oporu właściwego elektrody.

Z wykresu 12 (krzywa *b*), wyrażającego zależność między wytrzymałością na zgniecenie, a ciśnieniem prasowania można wywnioskować, że w miarę zbliżania się cząsteczek koksu do siebie pod wpływem ciśnienia, panującego podczas prasowania mieszanki, zwiększa się wytrzymałość mechaniczna elektrody. Początkowo (przy 100 — 200 *kg/cm*^{2}) wraz ze wzrostem ciśnienia — wytrzymałość mechaniczna rośnie. Przy dalszem podwyższaniu ciśnienia prasowania (powyżej 200 *kg/cm*^{2}) charakter krzywej zbliża się coraz bardziej do linji prostej, równoległej do osi odciętych i przy ciśnieniu 500 *kg/cm*^{2} prawie w taką przechodzi. Chociaż więc ze względu na przewodnictwo elektryczne ciśnienie 200 *kg/cm* jest wystarczające, ze względów jednak wytrzymałościowych za dostateczne można uznać w tym wypadku ciśnienie około 500 *kg/cm*^{2}.

Najciekawszą częścią niniejszej pracy jest ustalenie zależności przewodnictwa elektrody węglowej od temperatury jej wypalania.

Aby zbadać wpływ tego czynnika sporządzono elektrody wypalane w temperaturze od 400^0 do 1400^0.

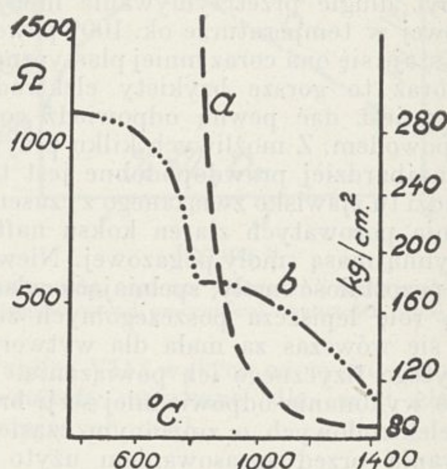
Skład użytej mieszanki dla tej serji brykietów odpowiada elektrodzie Nr. 4 z tablicy I, ciśnienie prasowania 500 *kg/cm*^{2}. Rycina 13 i tablica X podają uzyskane rezultaty.

TABLICA X.

Temperatura wypalania w ^{0}	400	600	800	1000	1200	1400
Opór właściwy w Ω .	57.10^6	20.10^6	1354	276	157	137
Wytrzymałość na zgniecenie w *kg/cm*^{2} . .	290	280	182	170	156	108

Elektroda wypalana w 400^0 wykazuje opór właściwy = 57.10^6 omów. Elektroda wypalana w 600^0 wykazuje opór właściwy = 20.10^6 omów. Opór właściwy tych elektrod jest tak duży, że raczej można je uważać za izolatory. Elektroda wypalona w 800^0 ma opór właściwy 1354 omów; dalszy przebieg zależności oporu właściwego od temperatury wypalania przedstawia krzywa *a* (wykres 13). Tak więc temperaturę 1200^0 możnaby uznać za dostateczną do otrzymania dobrej elektrody.

Elektroda wypalana w 400^0 względnie 600^0 ma tak duży opór prawdopodobnie dlatego, że cząsteczki dobrze przewodzącego koksu oddzielone są izolującym pakiem, pozostałym po oddystylowaniu smoły. Dopiero w 800^0



Rycina 13.
Zależność oporu właściwego i wytrzymałości na zgniecenie od temperatury wypalania.

następuje widać całkowity rozkład paku, po którym pozostaje w elektrodzie jedynie wytworzony w tych warunkach koks. Dalsze podwyższanie temperatury zmienia cały koks naftowy i pochodzący z paku, w koks przewodzący dobrze prąd elektryczny. Podwyższenie temperatury wypalania usuwa zarazem bardziej lotne części popiołu, które w stanie stałym są również złemi przewodnikami prądu elektrycznego.

Zależność między wytrzymałością mechaniczną elektrody, a temperaturą wypalania (krzywa *b*) jest tego rodzaju, iż w miarę podwyższania temperatury wypalania ta własność elektrody się pogarsza. Elektrody wypalane w 400^0 względnie 600^0 zawierają jeszcze dużo lepiszcza w postaci paku, który mocno spaja cząstki koksu, dając materjał mechanicznie stosunkowo bardzo wytrzymały (290 *kg/cm*^{2} dla elektrod wypalanych w 400^0). Dopiero w temperaturze 800^0 materjał elektrody staje się bardziej luźny i dalsze podwyższenie temperatury obniża coraz bardziej wytrzymałość jej na zgniecenie.

Czas potrzebny do odpowiedniego wypalenia elektrody zależy naogół od jej rozmiarów. Odnosi się to zarówno do wszystkich trzech okresów wypalania, a więc czasu wzro-

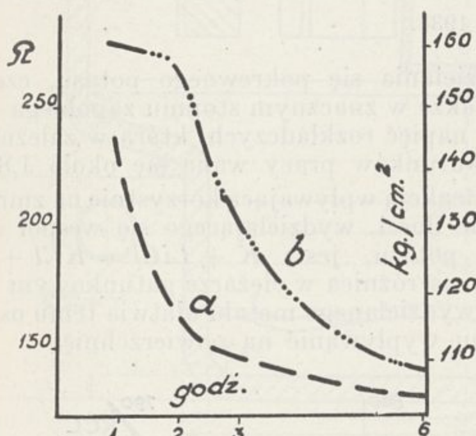
stu temperatury, przetrzymywania w temperaturze najwyższej i oziębiania.

Chcąc się w najogólniejszych zarysach zorjentować jak ten czynnik wpływa na jakość otrzymywanego materjału elektrodowego, przeprowadzono również badania i w tym zakresie. W tym wypadku jednak pozostawiono bez zmiany pierwszy i ostatni okres wypalania, natomiast zmieniano jedynie czas przebywania w najwyższej temperaturze w granicach 1 — 6 *godz.*

Brykiety elektrodowe, użyte dla zbadania wpływu tego parametru, wykonano w taki sam sposób jak w poprzednim wypadku. Wypalano je w temperaturze 1200°.

TABLICA XI.

Czas wypalania w godz.	1	2	3	6
Opór właściwy w Ω . .	232	157	151	133
Wytrzymałość na zgniecenie w *kg/cm²*. . .	160	156	130	108



Rycina 14.

Zależność oporu właściwego i wytrzymałości na zgniecenie od czasu wypalania.

Jak widać z tablicy XI i ryciny 14 (krzywa *a*) przedłużenie czasu wypalania wpływa korzystnie na opór właściwy, natomiast wytrzymałość mechaniczna maleje wraz z przedłużeniem czasu wypalania elektrody (krzywa *b*).

Na podstawie przeprowadzonych badań można wyciągnąć cały szereg wskazówek odnośnie do fabrykacji elektrod węglowych, a mianowicie:

1) Do fabrykacji elektrod węglowych należy używać możliwie czystego materjału węglowego i to nietylko ze względu na zanieczyszczenia, które w miarę zużywania się elektrody węglowej przechodzą do otaczającego środowiska i mogą ewentualnie w ten sposób zmniejszyć wartość otrzymywanego produktu, ale również i ze względu na niekorzystny wpływ, jaki te zanieczyszczenia wywierają na własności fizyczne (opór właściwy i wytrzymałość mechaniczną) elektrody węglowej, co jest równoznaczne z jej nieekonomiczną pracą zarówno w sensie szybkiego jej niszczenia jak i dużego zużycia prądu.

2) Dobór różnych wielkości ziaren podstawowego materjału węglowego musi być bardzo dokładnie przestudjowany i ma również swoje znaczenie w odniesieniu do jakości otrzymywanego materjału elektrodowego.

3) Mieszanie składników masy elektrodowej musi się odbywać w temperaturze dodobranej do rodzaju stosowanego lepiszcza.

4) Mieszanka elektrodowa winna być zużyta t. zn. przerobiona na brykiety w możliwie krótkim czasie (np. 2 — 3 *godz*),

5) Dla uzyskania dobrych elektrod wymagane jest pewne minimalne ciśnienie prasowania brykietów; zależnie od tego czy kładzie się większy nacisk na dobre przewodnictwo czy też na większą wytrzymałość mechaniczną ciśnienie prasowania można zmieniać od 200 do około 500 *kg/cm²*.

6) Wypalanie w temperaturze około 1200° daje już zupełnie dobry materjał elektrodowy. Znaczniejsze zwiększenie przewodnictwa następuje już jednak od około 800°.

7) Czas wypalania t. zn. czas przebywania elektrody w najwyższej temperaturze pieca ma również swój wpływ na jakość otrzymywanego produktu i winien być dobierany w zależności od rozmiaru i przeznaczenia wypalonej elektrody węglowej.

Streszczenie.

Przeprowadzono systematyczne próby celem określenia wpływu poszczególnych warunków fabrykacji elektrod węglowych na ich własności fizyczne, a mianowicie na opór właściwy i wytrzymałość mechaniczną na zgniecenie.

Zbadano wpływ następujących czynników:

a) składu mieszanki i to zrozumianego zarówno w sensie doboru różnych wielkości ziaren, jak i ilości lepiszcza oraz różnych najczęściej spotykanych składników popiołu w elektrodach węglowych,

b) ciśnienia stosowanego do prasowania brykietów elektrodowych,

c) temperatury i czasu wypalania elektrod.

Pozatem zaobserwowano, iż czas wygrzewania mieszanki przed sprasowaniem na brykiet wywiera również swój wpływ na jakość otrzymywanego produktu. Z tych względów przeprowadzono i w tym kierunku dla danego składu mieszanki odpowiednie badania.

ZUSAMMENFASSUNG.

Der Einfluss der Herstellungsbedingungen auf die Eigenschaften von Elektrodenkohlen.

Es wurden systhematische Versuche zum obigen Thema angestellt besonders was den spezifischen Widerstand, die mechanische Festigkeit sowie die Druckfestigkeit betrifft. Folgende Faktoren wurden berücksichtigt:

a) die Zusammensetzung der Mischung, und zwar in Bezug auf die Korngrösse, die Menge des Bindemittels, und der in Elektroden zumeist zu findenden Aschenbestandteile.

b) der beim Brickettiren angewandte Druck.

c) Temperatur und Zeit des Ausglühens der Elektroden.

Des weiteren wurde bemerkt, dass die Zeit des Erhitzens der Mischung vor dem Brikettieren gleichfalls von Einfluss auf die Qualität des Produktes ist. Auch in dieser Richtung wurden entsprechende Versuche durchgeführt.

Produkcja litu w elektrolizerze konstrukcji Chemicznego Instytutu Badawczego[1)]

La production du lithium dans un électrolyseur construit par l'Institut de Recherches Chimiques à Varsovie.

L. WASILEWSKI i J. Z. ZALESKI

Chemiczny Instytut Badawczy — Dział Przemysłu Nieorganicznego

Komunikat 66

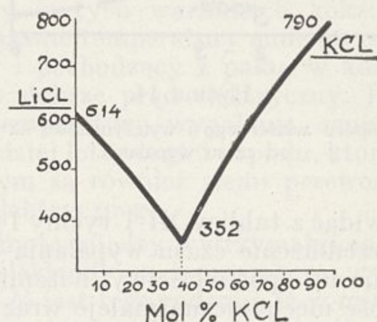
Nadeszło 22 sierpnia 1934.

Nowoczesna metalurgja dla spełnienia stawianych jej coraz bardziej specjalnych wymagań zmuszona jest szukać materjałów nowych, odpowiednich do danego celu. Jedną z dziedzin, która znajduje coraz szersze zastosowanie, stanowią metale lekkie. Aluminjum, magnez, wapń, sód i potas oraz ich stopy zdobyły sobie liczne zastosowania praktyczne, co wpłynęło na rozwój ich produkcji. Jednym z ostatnich metali, znajdujących zbyt w przemyśle jest lit. Jest on, jak wiadomo, najlżejszym znanym metalem, a zarazem najlżejszem ciałem stałem (c. wł. 0,534). Lit w zwykłej temperaturze jest ciągliwy i daje się niewiele trudniej od sodu krajać nożem; topi się w 186° a wrze powyżej 1400°. Własnościami chemicznemi zbliża się do sodu i potasu. Najwięcej używanemi surowcami do jego produkcji są amblygonit, zawierający do 4,8%, tryfilin do 3,7% oraz spodumen i lepidolit do 3% *Li*. Techniczne zastosowanie metalicznego litu dotyczy głównie stopów używanych i u nas w kraju i dlatego to właśnie celu podjęto opracowanie instalacji dla jego produkcji.

Przy wyborze metody zdecydowano się na elektrolizę eutektycznej mieszaniny stopionych soli, a mianowicie chlorku litu z chlorkiem potasu, której punkt eutektyczny leży w temperaturze 352° przy zawartości molowej: 40% KCl i 60% $LiCl$, co odpowiada wagowo 46,04% $LiCl$ i 53,96% KCl (rycina 1).

Dodatnią stroną stosowania tego rodzaju mieszaniny eutektycznej jest znaczne obniżenie temperatury prowadzenia elektrolizy, wadą jej natomiast możliwość równoczesnego wydzielania się pokrewnego potasu, czemu jednakże w znacznym stopniu zapobiega różnica napięć rozkładczych, która w zależności od warunków pracy waha się około 1,8 V.

Reakcją wpływającą korzystnie na zmniejszenie ilości, wydzielającego się wespół z litem potasu, jest: $K + LiCl = KCl + Li$. Znaczna różnica w ciężarze gatunkowym stopu i wydzielanego metalu ułatwia temu ostatniemu wypływanie na powierzchnię.



Rycina 1.

Zależność temperatury topnienia mieszaniny *LiCl* i *KCl* od zawartości poszczególnych składników.

Konstrukcja elektrolizera.

Budowę wykształconego przez nas elektrolizera przedstawia rycina 2.

Zbiornik *1*, dla elektrolitu jest to naczynie z żelaza lanego z wgłębieniem w dnie. W czasie pracy elektrolizera wgłębienie to jest wypełnione stałym chlorkiem potasu, co uniemożliwia występowanie dna naczynia w charakterze elektrody pośred-

[1)] Referat wygłoszony na III Zjeździe Chemików Polskich we Lwowie 1933 r.

11	Palnik	1	żel.k.				
10	Sruba	12	żel.k				
9	Szyna połącz.	1	miedź				
8	Katoda	1	żel.k.				
7	Anoda	6	węgiel				
6	Pokrywa r.zb.	1	Eternit				
5	Pierścień	1	bl.żel.				
4	R-a zbiorcza	1	kwarcyt				
3	Przykr.izol.	1	azbest				
2	Pokrywa	1	Etern.				
1	Zbiornik	1	żel.l.				
L.p	Przedmiot	Szt.	Materj.	Nr.ryc.	Mod.	Cięż.	Uwagi

A1

Chemiczny Instytut Badawczy

Podz: 1:1 1:2,5

Elektrolizer IV do litu

785 EL

Rycina 2.

Elektrolizer do produkcji metali alkalicznych i podobnych systemu Chemicznego Instytutu Badawczego.

niej, obniżającej wydajność procesu elektrolizy i zakłócającej jej bieg. Nadto w górnej części tego wgłębienia mogą gromadzić się zanieczyszczenia z anod, korozji naczynia, katody i rury zbiorczej oraz wprowadzane ze surowcami.

Zbiornik tego kształtu okazał się bardzo celowy, gdyż w innych poprzednio używanych typach spotykaliśmy się z silną korozją dna, zwłaszcza na środku pod katodą. Zbiorniki spawane z grubej (5 — 8 *mm*) blachy żelaznej okazały się w praktyce niezdatne, a to naskutek przeciekania na szwach po kilkunastu lub kilkudziesięciu godzinach pracy. Szczelność odlewu żelaznego sprawdzano, napełniając go na przeciąg jednej doby naftą, gdyż okazało się że próba wodą jest niewystarczająca. Zbiornik u góry zakończony jest kołnierzem z miejscem na pokrywę *2*. Wysokość zbiornika, do miejsca ułożenia pokrywy, ponad poziom elektrolitu winna być odpowiednio duża (ok. 8 *cm*) a to, by uniknąć wypełzania stopu i przywierania pokrywy.

Do podtrzymania zbiornika na obmurowaniu służą trzy występy u góry na zewnętrznym obwodzie.

P o k r y w a *2*. Przykrycie elektrolizera stanowi płyta z materjału izolacyjnego w danym wypadku z eternitu grubości 10 *mm*. Celem uzyskania lepszej izolacji cieplnej nałożony jest na nią arkusz azbestu *3* grubości 5 *mm*. Otwór na środku stanowi miejsce dla rury zbiorczej, na obwodzie trzy okrągłe otwory do wsypywania *LiCl* i *KCl*, jeden dla termometru, jeden dla odprowadzania chloru oraz sześć prostokątnych dla umocowania anod.

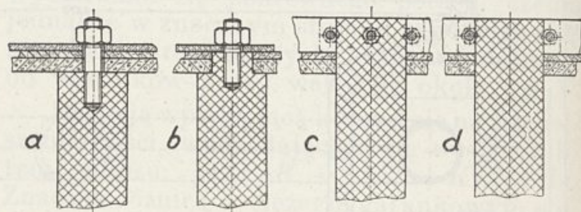
Odległość pokrywy od powierzchni stopu winna być, jak zaznaczono wyżej, odpowiednio duża i z tego względu, by nie dopuścić do narastania od spodu stopu, wypryskującego przy intensywniejszem wywiązywaniu się chloru, co z czasem łącznie z dosypywaniem *LiCl* i *KCl* powoduje zatykanie otworów do napełniania.

R u r a z b i o r c z a *4*. Dla oddzielenia zbierającego się litu od przestrzeni anodowej, stosowaliśmy rurę zbiorczą kwarcytową. Trwałość jej w pracy dochodzi do dwu tygodni. Bardziej odpornego od niej materjału nie udało się znaleźć. Początkowo stosowane rury porcelanowe wytrzymywały najwyżej do 24 godzin, jeszcze gorszem od nich było szkło „Pyrex", lepiej nieco zachowywały się rury z porcelany berlińskiej (do 48 *godz*) i szamotowe (do trzech dni). U tych ostatnich widoczne było silne nagryzanie materjału przy słabem pękaniu, podczas gdy u trzech uprzednio wymienionych rodzajów obserwowano zazwyczaj zjawisko odwrotne. Korozja i następnie z tem połączone pękanie i rozsypywanie zaczynało się zazwyczaj na granicy stopu z metalicznym litem w miejscach zagięć wąsów katody, później więc rozstęp wąsów zmniejszono, odsuwając je od rury zbiorczej. Rura zbiorcza opierała się na pokrywie *2* za pośrednictwem pierścienia *5* dociskanego śrubą.

P o k r y w a r u r y z b i o r c z e j *6*. Nakrycie rury zbiorczej stanowiła pokrywa również z eternitu pokrytego azbestem, zaopatrzona w rączkę. Pokrywa oprócz izolacji cieplnej chroniła lit częściowo przed utlenianiem, rozpryskiwaniem naskutek lokalnych drobnych eksplozyj zapalającego się potasu oraz była bardzo pomocną osłoną w razie zapalenia się litu.

A n o d a *7* składa się z sześciu sztabek grafitowych lub węglowych połączonych wspólną szyną, która zarazem stanowiła dla nich zawieszenie na pokrywie zbiornika. Kontakt między szyną i anodami uzyskiwano przez docisk każdej z nich dwiema śrubami (rycina 3 *d*).

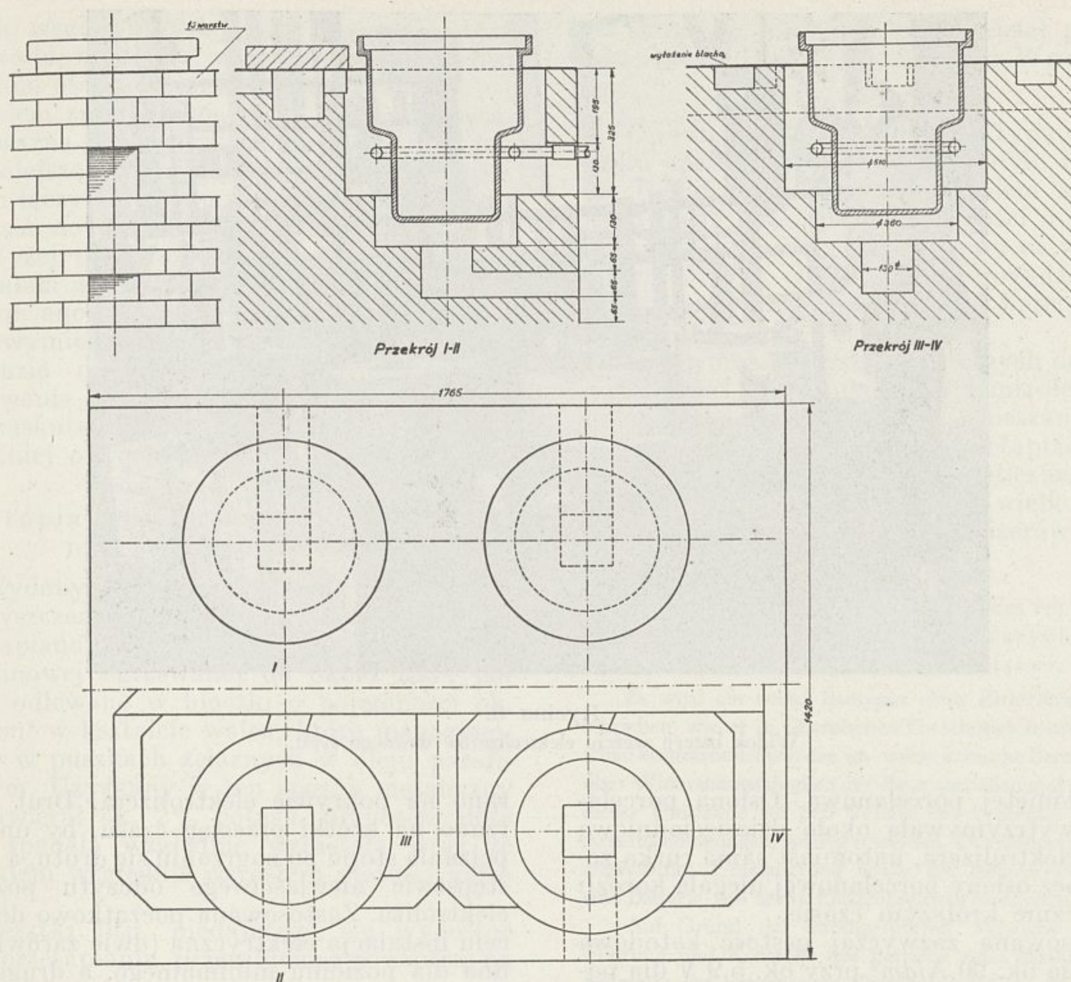
Tego rodzaju umocowanie okazało się praktyczne i bardziej celowe od sposobów uprzednio stosowanych.



Rycina 3.
Sposób umocowania anod i doprowadzania prądu do nich.

Anody umocowane jak na rycinie 3 *a* odpadały szybko naskutek nagryzania śrub przez chlor i pełzający stop. W umocowaniu jak na rycinie 3 *b* anody trzymały się dłużej (do czterech dni) poczem też odpadały naskutek pęknięć w miejscu wkręconej śruby, która też ulegała częściowej korozji. W uchwycie jak na rycinie 3 *c* pracowały one dobrze jednakże zdarzały się pęknięcia w miejscu przechodzenia śrub przez węgiel. Wreszcie umocowane jak na rycinie 3 *d* zachowywały się anody lepiej od wszystkich poprzednich przypadków, a nadto wymagały najmniej robocizny przy ich umocowywaniu.

K a t o d a *8* (rycina 2), kształtu stożka ściętego z blachy żelaznej, wycięta z jednego kawałka wraz z wąsami dla doprowadzenia prądu zachowuje się w pracy dobrze. Wadą jej jest słabe przewodnictwo elektryczne. Miedziana katoda ulegała szybko (po ok. 6 *godz*) korozji, cała powierzchnia była silnie nagryziona, najmocniej jednak w miejscu przechodzenia ze stopu do metalicznego litu (ogniwa lokalne). Katoda niklowa przy słabej korozji powierzchniowej kruszała, co obja-



Rycina 4.
Fundamenty pod elektrolizery.

wiało się rysami i pęknięciami. Kształt stożka ułatwia wypływanie litu na powierzchnię. Ważną rzeczą podczas prowadzenia elektrolizy jest centryczne ustawienie katody w stosunku do anod oraz odpowiednia głębokość zanurzenia w elektrolicie. Zadanie to spełnia (poprzez izolację) pozioma szyna, dająca się przesuwać po nieruchomym statywie wmurowanym w fundament) widoczna poniżej na rycinie 5).

Szyna połączeniowa *9* (rycina 2) służyła, jak zaznaczono wyżej, dla doprowadzenia prądu do anod, oraz do podtrzymania ich na pokrywie zbiornika.

Urządzenie do ogrzewania *11*. Dla utrzymania odpowiedniej temperatury elektrolitu stosowano zewnętrzne ogrzewanie gazowe górnej części zbiornika przy pomocy palnika pierścieniowego. Ogrzewanie zewnętrzne elektryczne, ze względu na przepalanie się przewodów grzejnych i cenę prądu okazało się niepraktyczne.

Fundamenty pod elektrolizery.

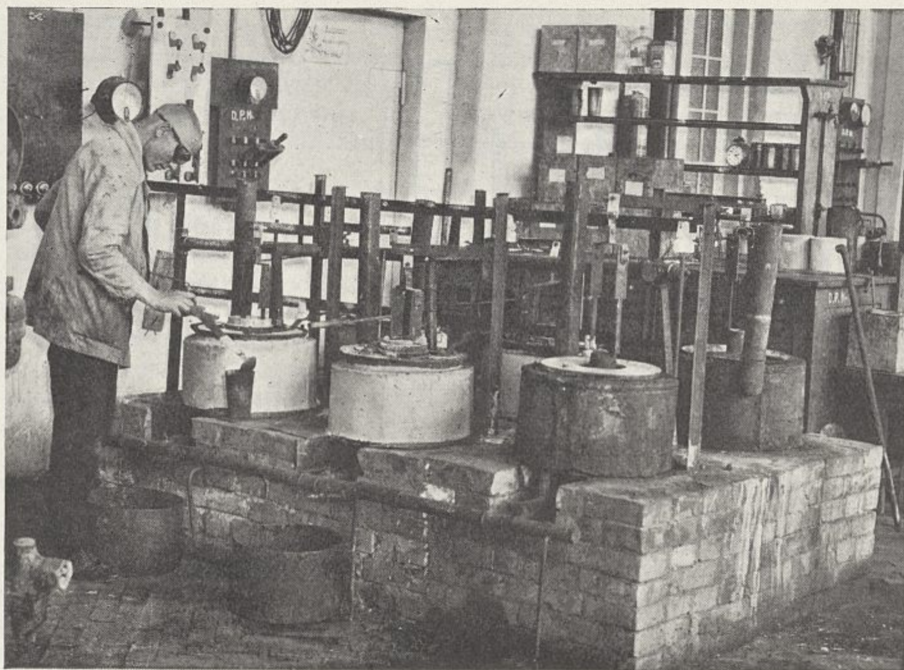
Obmurowanie elektrolizera przedstawia rycina 4.

Baterję sześciu elektrolizerów dawniejszego typu (bez wgłębienia w dnie) przedstawia rycina 5. Zbiorniki nie są tutaj wpuszczone w fundament, lecz posiadają płaszcze z blachy żelaznej osłonięte azbestem i zaopatrzone w odpowiednie kominki dla wytworzenia ciągu. Palniki gazowe znajdują się pod dnem każdego zbiornika.

Prowadzenie elektrolizy i kontrola ruchu.

Dla sporządzenia elektrolitu i jego uzupełniania stosowano technicznie czysty chlorek potasu oraz chlorek litu o zawartości 90% *LiCl*, przyczem w pierwszym okresie używano chlorku litu znacznie czystszego, bo zawierającego 98,8% *LiCl*, 0,68% *NaCl*, 0,16% $CaCl_2$ i 0,36% H_2O.

Elektrolizę prowadzono w temperaturze ok. 410°. Podwyższenie temperatury powodowało wprawdzie spadek napięcia, ale wpływało ujemnie na wydajność i zwiększało możliwość zapalenia się litu podczas wyczerpywania. Temperaturę kontrolowano termometrem rtęciowym osadzonym w rurce żelaz-



Rycina 5.
Widok baterji sześciu elektrolizerów dawnego typu.

nej osłoniętej porcelanową. Osłona porcelanowa wytrzymywała około dziesięciodniową pracę elektrolizera, natomiast sama rurka żelazna bez osłony porcelanowej ulegała korozji w znacznie krótszym czasie.

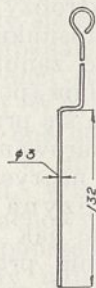
Stosowana zazwyczaj gęstość katodowa wynosiła ok. 90 A/dm^2 przy ok. 5,9 V dla powyżej podanej temperatury. Wartości te jednak w stosunku do siebie ulegały wahaniom w zależności od czystości elektrolitu, która z biegiem czasu spadała, dalej od wzrostu oporu na kontaktach i t. p.

Utrzymywanie miejsc styku, części przewodzących prąd, w należytym stanie, z powodu podniesionej temperatury w pobliżu elektrolizera (ułatwione utlenianie powierzchni) oraz pewnych ilości chloru (nagryzanie) nastręczało wiele trudności mimo stosowania masy grafitowej jako szczeliwa utrudniającego dostęp do powierzchni styku.

Zbytnie podnoszenie amperażu powodowało, w związku z dużemi ilościami wydzielającego się chloru, burzenie się stopu i możliwość przedostania się chloru do przestrzeni katodowej, co w następstwie wywoływało trzaski i ewentualnie zapalenie się litu. W pomyślnych warunkach prowadzenia elektrolizy uzyskiwano 66%-wą wydajność prądową, a minimalne zużycie energji dochodziło do 35 K.W.G. na 1 *kg Li*.

Zanurzenie rury zbiorczej w stopie wynosiło podczas pracy elektrolizera ok. 3 *cm*. Poziom elektrolitu sprawdzano wysokością skrzepniętego stopu na zanurzanym drucie żelaznym (rycina 6), którego kolanko opierano na pokrywie elektrolizera. Drut zanurzano na krótki przeciąg czasu, by uniknąć pełzania stopu po nagrzaniu się drutu, a w następstwie niewłaściwego odczytu poziomu elektrolitu. Zastosowana początkowo do tego celu instalacja elektryczna (dwie żarówki: jedna dla poziomu minimalnego, a druga maksymalnego) okazała się niepraktyczna.

Chlor, wywiązujący się przy anodzie, odprowadzano do wyciągu. Skład stopu kontrolowano od czasu do czasu zapomocą krzywej krzepnięcia, pozatem podczas pracy elektrolizera przy uzupełnianiu chlorku litu kierowano się ilością wydzielonego w danym okresie czasu metalu, wysokością poziomu oraz płynnością elektrolitu. Dodawane dla uzupełnienia stopu chlorek litu i potasu winny być zupełnie suche. Czerpania litu dokonywano przy pomocy łyżek żelaznych uprzednio ogrzewanych.



Rycina 6.
Drut do kontroli poziomu.

O ile elektrolit był czysty, zbierający się wewnątrz rury zbiorczej, lit tworzył jednolitą stopioną masę nie nastręczającą trudności przy wyczerpywaniu i przetapianiu, w wypadku przeciwnym wydzielał się pod postacią drobnych kuleczek, trudno łączących się w większe agregaty. Wypadki tego rodzaju zachodziły z reguły po każdorazowem założeniu świeżych anod, które powodowały podchodzenie na powierzchnię elektrolitu brunatnej piany (czą-

steczki węgla i innych zanieczyszczeń), którą z powodu trudności wytopienia z niej litu zbierano osobno i przerabiano na chlorki.

Celem zmniejszenia strat przy przetapianiu, ważną jest rzeczą możliwie czyste (z jak najmniejszą ilością chlorków) zbieranie litu. Z tem łączy się również kwestja uzupełniania od czasu do czasu chlorku potasu.

Wyżej opisana konstrukcja elektrolizera pozwalała na szybki remont. Niektóre części jak np. anody i rurkę termometrową można było wymieniać nie przerywając elektrolizy. W razie niemożliwości natychmiastowego przerwania elektrolizy w wypadku uszkodzenia, naskutek korozji, rury zbiorczej, powstałe w niej otwory uszczelniano płytką miki.

Przetapianie litu surowego, odlewanie i magazynowanie.

Wydobyty wraz z chlorkami i innemi zanieczyszczeniami jak węgiel, tlenki i t. p., lit przetapiano w żelaznych tyglach w kąpieli parafinowej ogrzewanej do około 230°, poczem odlewano w bloczki o pojemności ok. 500 cm^3 w kształcie walca, które magazynowano w puszkach żelaznych w oleju parafinowym. Uzyskany w ten sposób metaliczny lit zawierał ok. 2% potasu, przyczem ilość jego spadała względnie wzrastała wraz ze spadkiem względnie wzrostem gęstości katodowej.

Resztki litu, niedającego się wydostać przy przetapianiu, przerabiano z powrotem na chlorek.

Wielkość produkcji.

Baterja z sześciu elektrolizerów dawnego względnie z czterech nowego typu dawała około 2 *kg* litu na dobę.

W pracy niniejszej brali udział pp. inż. Stanisław Robakowski i Jan Wodzicki.

Streszczenie.

Opisano: 1) budowę nowego typu elektrolizera opracowanego w Chemicznym Instytucie Badawczym z uwzględnieniem krytycznych uwag odnośnie do oporności materjału aparaturowego oraz jego wpływu na warunki i bieg procesu elektrolizy; 2) urządzenie do ogrzewania oraz obmurowanie baterji elektrolizerów.

Omówiono na podstawie danych doświadczalnych: 1) prowadzenie i kontrolę ruchu procesu elektrolizy stopionej mieszaniny eutektycznej $LiCl — KCl$, 2) przetapianie, odlewanie i magazynowanie metalicznego litu, oraz regenerację odpadków, 3) wielkość produkcji opisanej baterji elektrolizerów.

ZUSAMMENFASSUNG.

Darstellung von Lithium in einem im Chemischen Forschungsinstitut in Warschau neukonstruierten Elektroliseur.

Es wird ein neuer Bautypus eines Elektrolyseurs beschrieben, wie er in Chemischen Forschungs Inistitut Warschau ausgearbeitet worden ist, wobei kritische Bemerkungen, über Widerstandsfähigkeit der Baumaterialien und die Folgen dieser Umstände auf den Verlauf des Prozesses sowie die Arbeitsbedingungen, geäussert werden. Des weiteren wird die angewandte Ummauerung sowie die Heizvorrichtung für eine Batterie von sechs Elektroliseuren beschrieben.

Auf Grund der durchgeführten Versuche wird die Führung und Kontrolle des Betriebs einer Elektrolyse der Schmelze des eutektischen Gemisches $LiCl — KCl$ besprochen. Es werden Angaben gemacht über Umschmelzen, Abgiessen, Aufbewahrung von metallischen Lithium, die erneute Nutzbarmachung von Abfällen sowie die Höhe der erreichten Produktion der besprochenen Batterie von Elektrolyseuren.

Otrzymywanie dwutlenku siarki i cementu portlandzkiego z gipsu

Production du dioxyde de soufre et du ciment de Portland à partir du gypse

L. WASILEWSKI, J. Z. ZALESKI, A. KACZOROWSKI i W. BĄDZYŃSKI

Chemiczny Instytut Badawczy — Dział Przemysłu Nieorganicznego

Komunikat 67

Nadeszło 28 kwietnia 1934

Pierwsze próby otrzymywania dwutlenku siarki z gipsu datują się z 1847 r., kiedy Tilghmann[1]) usiłując rozłożyć gips w temperaturze żaru, przepuszcza nad nim parę wodną i otrzymuje gazy zawierające bezwodnik siarkawy, tlen i nieco bezwodnika siarkowego. W r. 1887 zostaje zgłoszony przez Polony'ego[2]) w Austrji patent na podobny sposób rozkładu gipsu. W r. 1855 Kuenzi[3]) przeprowadza próby rozkładu gipsu przez stapianie go z kwarcem, gliną, piaskiem i t. p. i obserwuje przytem wywiązywanie się dwutlenku siarki i tlenu. W podobny psosób postępują Fremy i Archereau[4]) w r. 1865. Z biegiem czasu zjawia się zainteresowanie także i stałemi produktami rozkładu gipsu np.

[1]) Dinglers Politech. J. **106**, 196, (1847).
[2]) Z. angew. Chem. **57**, (1888).
[3]) Dinglers Politech. J. 95, (1855).
[4]) Ibidem 271, (1865).

Cummings[5]) stara się oprócz gazowego dwutlenku siarki otrzymać i tworzywo hydrauliczne przez wypalanie mieszaniny gipsu i gliny. Basset[6]) wypala mieszaninę gipsu z gudronem. Uzyskanego dwutlenku węgla używa do rozkładu powstałego siarczku wapnia z wydzieleniem siarkowodoru, który po spaleniu proponuje przerabiać na kwas siarkowy. W r. 1909 Frey[7]) obserwuje, że reakcja rozkładu gipsu przez ogrzewanie go z krzemionką lub piaskiem z dodatkiem 0,5% tlenku żelaza przebiega szybko i rozkład praktycznie jest zupełny. Cantilena[8]) patentuje sposób wypalania gipsu z gliną, bez bezpośredniego zetknięcia z paliwem, który pozwala otrzymać prawidłowy cement portlandzki (w temperaturze 1600°) oraz gazowy dwutlenek siarki.

W r. 1910 L. P. Basset[9]) podaje sposób rozkładu siarczanu wapnia zapomocą substancyj zawierających krzemionkę celem otrzymania kwasu siarkowego z gipsu na drodze termicznej. Poleca on[10]) dla ułatwienia rozkładu traktowanie parą wodną mieszaniny gipsu, gliny i smoły lub węgla drzewnego w wysokich temperaturach.

W r. 1919 firma Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer u. Co[11]) zgłosiła do patentu sposób rozkładu gipsu, polegający na wypalaniu gipsu z piaskiem, kaolinem i węglem, w atmosferze utleniającej, celem otrzymania SO_2 i tworzyw hydraulicznych.

Rhenania Verein Chemischer Fabriken A. G.[12]) stosuje jako środek redukujący dla siarczanów siarczki w mieszaninie z ciężkiemi metalami. Przez ogrzewanie anhydrytu z siarczkiem wapnia i żelazem osiąga się energiczne wydzielanie dwutlenku siarki. Utlenione żelazo, zawarte w pozostałości, redukuje gazem wodnym i uwalnia od wapna.

P. P. Budnikow i H. I. Nekritsch[13]) prowadzą próby laboratoryjne nad otrzymywaniem SO_2 i cementu portlandzkiego przez wypalanie anhydrytu z glinami i węglem i stwierdzają, że stężenie dwutlenku siarki zależy głównie od ilości użytego paliwa. Autorzy sądzą, że istnieje możliwość przeprowadzenia procesu na skalę techniczną.

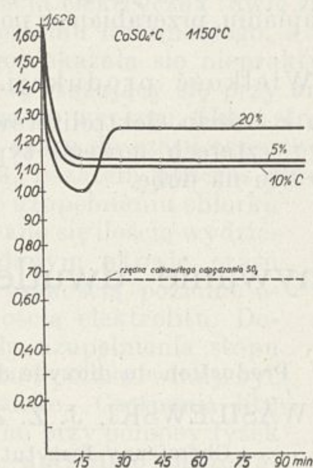
S. Rojak, M. Gerszman, K. Miłosławskij i E. Nagerowa[14]) referują wyniki pracy przeprowadzonej w Sowietach (Tuła, Kosaja Gora) nad rozkładem gipsu z dodatkiem gliny i koksu w atmosferze utleniającej. Doświadczenia były przeprowadzone w skali laboratoryjnej, a następnie półtechnicznej i technicznej.

* * *

W styczniu r. 1929 rozpoczęliśmy w Chemicznym Instytucie Badawczym badania nad termicznym rozkładem gipsu, prowadzone początkowo w kierunku otrzymywania dwutlenku siarki (w skali laboratoryjnej i półtechnicznej), później zaś w kierunku otrzymywania cementu portlandzkiego oprócz gazowych produktów rozkładu (w skali fabrycznej).

W naszych badaniach laboratoryjnych ustaliliśmy w pierwszym rzędzie wpływ dodatku węgla na szybkość rozkładu siarczanu wapnia, poddając prażeniu, w piecu elektrycznym silitowym w 1150°, siarczan wapnia z dodatkiem koksu w ilości 5, 10 i 20%. Jako orjętacyjną miarę wydajności rozkładu przyjmowaliśmy ubytek wagi gipsu w pewnych odstępach czasu uzyskując w ten sposób cyfry porównawcze a nie bezwzględne wartości.

Krzywe na wykresie (rycina 1) uwidoczniają przebieg redukcji gipsu przez pewną określoną ilość węgla. Oś odciętych przedstawia czas pomiaru w minutach, oś rzędnych — ubytek wagi danej próbki. Na wszystkich wykresach kreskowana prosta równoległa do osi odciętych oznacza ubytek wagi siarczanu wapnia odpowiadający całkowitemu jego rozkładowi (ubytek wagi 58,8%).



Rycina 1.

Jak widać z wykresu, dodatek koksu do 10% na wagę gipsu wpływa na przebieg krzywej w ten sposób, że po osiągnięciu pewnego najniższego punktu, uzyskuje się bieg krzywej nieomal poziomy, przy dodatku zaś koksu w ilości 20% osiąga się pewne minimum wagi danej próbki, poczem jednak waga wzrasta, dochodząc do pewnego maksymum i dalej utrzymuje się na tym poziomie.

Wytłómaczyć się to daje w ten sposób, że w początkowym stadjum reakcji ma się do

5) Pat. amer. 342785 z 1886 r.
6) Pat. franc. 331897.
7) Z. angew. Chem. 2375, (1909).
8) Pat. włoski. 413166.
9) Pat. franc. 428019.
10) Pat. amer. 1198816.
11) Pat. niem. 388849.
12) Pat. niem. 391603.
13) Russkij Chimiczeskij Żurnał, 5, 173—76, (1932) Charków. Chem. Technolog. Inst.
14) Żurnał Chim. Prom. 7, 35, (1933).

czynienia z redukcją siarczanu wapnia połączoną z tworzeniem się siarczku wapnia, a z chwilą gdy materjału redukującego zabraknie, następuje gwałtowne powtórne utlenienie siarczku. Taki przebieg ubytku wagi stanie się zrozumiały, jeżeli zauważymy, że mogą tu zachodzić następujące kolejne reakcje:

(1) $4CaSO_4 + 2C = 3CaSO_4 + CaS + 2CO_2$

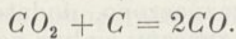
(2) $3CaSO_4 + CaS = 4CaO + 4SO_2$.

Szybkości przebiegu tych dwóch reakcyj są widocznie zupełnie różne. O ile redukcja siarczanu wapnia według równania (1) następuje bardzo szybko, to reakcja druga przebiega znacznie wolniej. Dlatego też wytworzona w pierwszej reakcji mieszanina siarczku i siarczanu wapnia wymaga jeszcze pewnego czasu do przemiany na tlenek wapnia i dwutlenek siarki.

Możliwe jest również, że reakcja pierwsza przebiega według równania:

(3) $4CaSO_4 + 4C = 3CaSO_4 + CaS + 4CO$

tembardziej, że obok dwutlenku węgla powstaje także i tlenek węgla. Tlenek węgla może jednak powstawać naskutek reakcji pomiędzy dwutlenkiem węgla i resztą pozostałego w masie węgla:



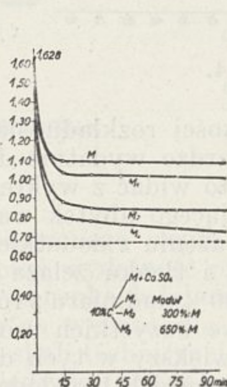
$$CO_2 + C = 2CO.$$

Prawdopodobnie w temperaturach wyższych od 1150° równowaga przesunie się w kierunku zupełnego rozkładu siarczanu wapnia.

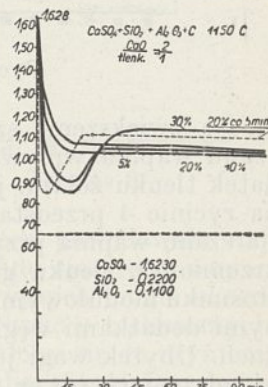
Oprócz wpływu dodatku węgla zbadaliśmy także wpływ dodatku takich składników, które w wysokich temperaturach reagują z siarczanem wapnia, rozkładając go bezpośrednio na stałe produkty reakcji, dwutlenek siarki i tlen, a mianowicie zbadaliśmy wpływ krzemionki i tlenku glinu, oraz ich mieszanin na rozkład gipsu w obecności węgla. Krzemionkę i tlenek glinu dodawaliśmy w takich ilościach, aby w stałym produkcie rozkładu stosunek CaO do $(SiO_2 + Al_2O_3)$ był równy 2 : 1, czyli odpowiadał modułowi hydraulicznemu dla cementu portlandzkiego. Krzywe wykresu (na rycinie 2) przedstawiają wpływ różnych ilości krzemionki i tlenku glinu na rozkład gipsu z węglem (we wszystkich wypadkach 10% koksu). Jak widać z wykresu na rycinie 2, dodatek krzemionki i tlenku glinu w stosunku modułowym obniża krzywą ubytku wagi siarczanu wapnia w ten sposób, że po 15 *min* prażenia ubytek na wadze wynosił 36,6% zamiast 32,4% uzyskanych po 15 *min* prażenia samego siarczanu wapnia z węglem. Przy 300 procentowym nadmiarze krzemionki i tlenku glinu w stosunku do modułu ubytek na wadze wynosił 45,2%, a przy 650% nadmiarze prawie 50 % (całkowity 58,8%).

W wypadku prażenia siarczanu wapnia z 10%-mi koksu i z dodatkiem krzemionki i tlenku glinu w stosunku 650% do modułu (krzywa M_3), zawartość siarczku wapnia wynosiła w produkcie rozkładu po 15 *min* prażenia 0,36%, po 75 *min* 0,24%.

Wykres na rycinie 3 przedstawia wpływ różnych ilości węgla przy dodatku krzemionki i tlenku glinu w stosunku modułowym. Widać, że charakter krzywych jest zbliżony do przebiegu krzywych na rycinie 1 (mieszaniny samego siarczanu wapnia z węglem) t. zn., że dodatek koksu większy niż 10% powoduje początkowo znaczny ubytek wagi, po 15 *min* jednak następuje przy dalszem prażeniu przyrost wagi, co można wytłómaczyć jedynie utlenianiem się siarczku, powstałego w nadmiarze w pierwszej fazie reakcji, z powrotem na siarczan wapnia.



Rycina 2.



Rycina 3.

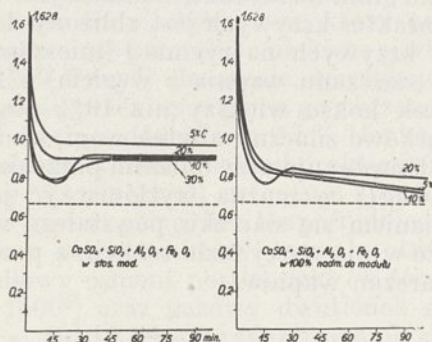
Krzywa kreskowana na wykresie (rycina 3) świadczy, że maksymalny ubytek wagi następuje już po 5 *min* z czego wynika, że reakcja redukcji siarczanu wapnia przebiega szybko. Prawie poziomy bieg krzywych po zakończeniu redukcji wskazuje, że reakcja pomiędzy CaS i $CaSO_4$, jak również reakcja bezpośredniego rozkładu $CaSO_4$ przez SiO_2 i Al_2O_3 przebiega w temperaturze 1150° bardzo powoli.

TABLICA I.

Dodatek koksu w % siarczanu wapnia	Czas prażenia w *min*	Zawartość CaS w produkcie prażenia w %
5	15	0,34
20	15	23,38
30	15	56,50
5	75	0,24
20	75	0,23
30	75	0,39

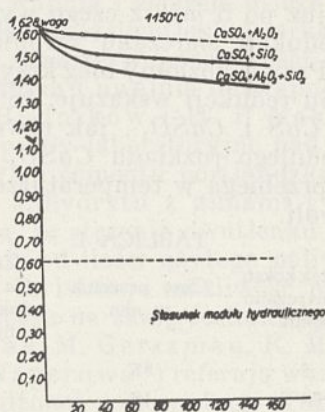
Wyniki podane w tablicy I wykazują, że w miarę wzrostu dodatku koksu wzrasta ilość siarczku wapnia (szybki początkowy ubytek wagi), poczem zawartość siarczku w produkcie prażenia spada niemal do zera, następuje natomiast przyrost wagi (patrz wykres na rycinie 3), co jak już powiedziano tłómaczy się

utlenianiem nadmiaru siarczku wapnia na siarczan. Utlenianie to mogło zachodzić dzięki temu, że prażenie próbek odbywało się w atmosferze powietrza, nie byłoby natomiast możliwe po zastąpieniu powietrza gazem obojętnym.



Rycin 4.

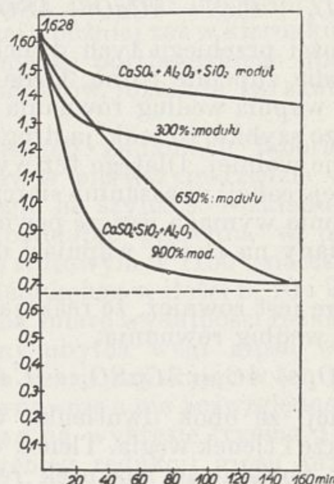
Na zwiększenie szybkości rozkładu siarczanu wapnia wpływa bardzo wydatnie dodatek tlenku żelaza, jak to widać z wykresu na rycinie 4 przedstawiającego ubytek wagi siarczanu wapnia przy prażeniu z dodatkiem krzemionki, tlenku glinu i tlenku żelaza w stosunku modułowym i 100% nadmiaru z różnymi dodatkami węgla we wszystkich próbkach. Ubytek wagi jest większy w tych doświadczeniach niż w poprzednich bez dodatku tlenku żelaza. Wykres z prawej strony wskazuje, że duży nadmiar tlenków korzystnie wpływa na stopień rozkładu siarczanu wapnia.



Rycina 5.

Dla całości obrazu zbadano jaki wpływ wywierają na szybkość rozkładu gipsu SiO_2 i Al_2O_3 każdy z osobna względnie razem wzięte bez węgla. Z wykresu na rycinie 5 widać, że wpływ mieszaniny obydwóch składników zaznacza się silniej, niż każdego z osobna.

Wykres na rycinie 6 wskazuje, że stopień rozkładu siarczanu wapnia jest tem większy im więcej dodano tlenków. Jak widać z wykresu na rycinie 6 dodatek tlenków w ilości 900% nadmiaru w stosunku do modułu powoduje prawie teoretyczną wydajność rozkładu siarczanu wapnia w temperaturze doświadczenia t. j. 1150°. W temperaturach wyższych prawdopodobnie da się uzyskać całkowity rozkład już przy dodatku tlenków w stosunku modułu hydraulicznego.



Rycina 6.

Jak już zaznaczono, dodatek tlenku żelaza wywiera znaczny wpływ na rozkład siarczanu wapnia. Potwierdzają to doświadczenia przedstawione na wykresie (rycina 7), w którym górna krzywa wyobraża ubytek wagi siarczanu wapnia z dodatkiem SiO_2 i Al_2O_3 (300% nadmiaru w stosunkuu do modułu), środkowa krzywa, ubytek wagi takiej samej mieszaniny z dodatkiem 1,5% Fe_2O_3 (na ogólną wagę mieszaniny), krzywa zaś dolna (kreskowana) wyobraża ubytek wagi tejże mieszaniny z dodatkiem 18,5% Fe_2O_3. W tym ostatnim wypadku osiąga się ten sam stopień rozkładu po kilkunastu minutach jaki z dodatkiem 1,5% osiągnięto po 110 *min*.

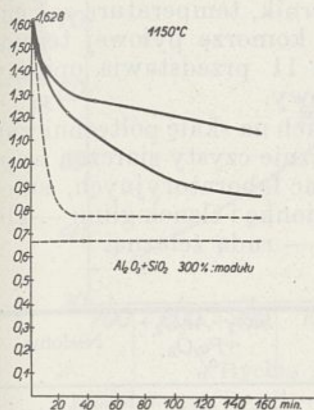
Celem porównania wydajności rozkładu siarczanu wapnia, z dodatkiem tylko SiO_2 i Al_2O_3, ze stopniem rozkładu powyższej mieszaniny z dodatkiem węgla przeprowadziliśmy dwa doświadczenia, których wyniki przedstawia wykres na rycinie 8.

Przy dodatku 10% koksu osiąga się po 15 *min* prażenia ten sam ubytek wagi jaki bez dodatku koksu uzyskujemy dopiero po 120 *min*.

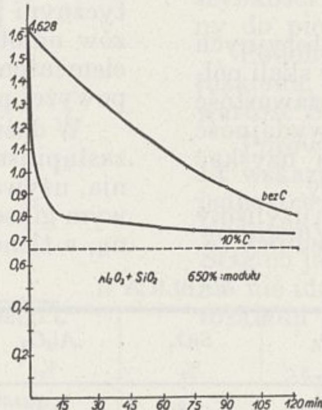
Dla porównania wyników działania poszczególnych składników w stosunku modułowym zestawiliśmy w wykresie na rycinie 9 odpowiednie krzywe.

Jak widać z wykresu (rycina 9) już przy dodatku tlenków w stosunku modułowym i 10% koksu można przy temperaturze 1150° uzyskać, po kilku minutach prażenia, odpędzenie nieomal 80% dwutlenku siarki.

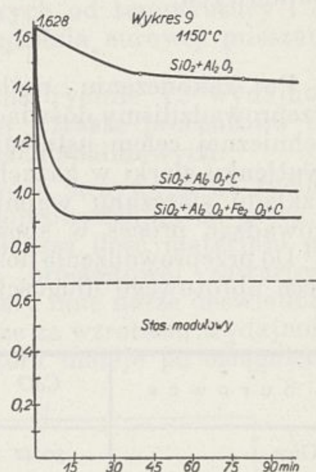
Ażeby wyjaśnić zależność procesu od temperatury, zbadaliśmy nadto wydajność rozkładu siarczanu wapnia przy niższej temperaturze, a mianowicie przy 1000°, stosując te same składniki i w tych samych proporcjach.



Rycina 7.



Rycina 8.

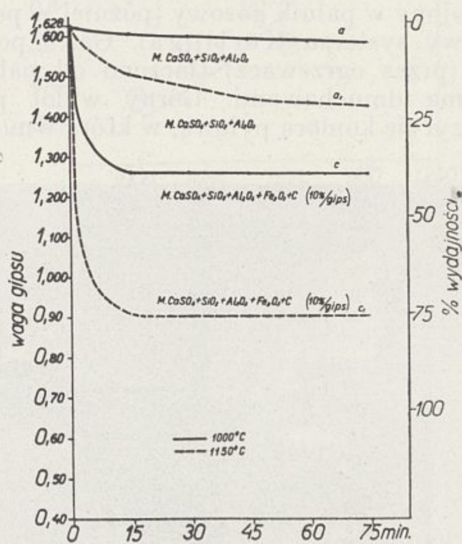


Rycina 9.

Na wykresie podanym na rycinie 10 zestawiono w postaci krzywych po dwa doświadczenia wykonane przy 1000° i przy 1150°. Z wykresu tego widać, jak wielki wpływ wywiera temperatura na wydajność rozkładu siarczanu wapnia. Np. przy prażeniu mieszaniny $CaSO_4$ z tlenkami w stosunku modułu hydraulicznego i 10% koksu osiągnięto w 1000° po 15 *min* 38,15% rozkładu (krzywa c) przy prażeniu zaś tejże mieszaniny w 1150° również po 15 *min* uzyskano 75,27% rozkładu $CaSO_4$. W danym wypadku wydajność rozkładu traktujemy jako wielkość proporcjonalną do ubytku wagi siarczanu wapnia, ponieważ produkty prażenia praktycznie biorąc nie zawierały siarczku wapnia.

Z powyższych danych (wykresy na rycinach 6 i 10) widać, że chcąc otrzymać daleko posunięty rozkład siarczanu wapnia przy niższej temperaturze, należy wprowadzić do reakcji z siarczanem wapnia znaczny nadmiar tlenków glinu, krzemu i żelaza. Natomiast przy wyższej temperaturze można uzyskać ten sam rozkład już przy dodaniu składników w stosunku modułu hydraulicznego.

Nasze badania laboratoryjne prowadziliśmy w kierunku ustalenia wpływu tlenków krzemu, glinu i żelaza oraz dodatku węgla na szybkość i stopień rozkładu siarczanu wapnia. Reakcję przeprowadzaliśmy w otwartym tyglu w atmosferze powietrza, co uniemożliwiało nam badanie gazowych produktów rozkładu, a równocześnie stwarzało specjalne warunki rozkładu nie odpowiadające warunkom możliwym w technice, gdzie np. w aparatach typu pieca obrotowego masa reagująca przesuwa się nie w atmosferze powietrza, lecz w strumieniu gazów spalinowych zawierających niewiele tlenu. Przy prowadzeniu reakcji w atmosferze powietrza z różnemi ilościami węgla p e w n a j e g o część podczas prażenia próbek ulegać może spaleniu pod wpływem tlenu atmosfery i temsamem ilość dodawanego węgla, która powodowała najlepszą wydajność rozkładu siarczanu wapnia w warunkach laboratoryjnych mogła okazać się za wysoka dla warunków technicznych. W skali technicznej miałoby się do czynienia z jedynie racjonalnem, bezpośredniem ogrzewaniem materjału wypalanego gazami płomiennemi. Te właśnie gazy będą rozcieńczały powstający przy rozkładzie siarczanu wapnia dwutlenek siarki. O większej lub mniejszej koncentracji dwutlenku siarki w gazach spalinowych, przy jednakowej wydajności rozkładu, będą decydowały temperatura i szybkość reakcji, względnie szybkość przesuwania się surowca przez piec. Im wyższą tempera-



Rycina 10.

turę zmuszeni będziemy stosować do rozkładu, tem więcej paliwa musimy dostarczyć i tem bardziej rozcieńczone gazy otrzymamy. Podobnie, im powolniej zachodzić będzie rozkład i wydzielanie dwutlenku siarki, tem mniejsza będzie jego koncentracja w gazach spalinowych.

* * *

Po zakończeniu prób laboratoryjnych przeprowadziliśmy doświadczenia w skali półtechnicznej celem ustalenia, jaką zawartość dwutlenku siarki w gazach i jaką wydajność rozkładu siarczanu wapnia można uzyskać prowadząc proces w sposób ciągły.

Do przeprowadzenia doświadczeń użyliśmy pieca obrotowego długości 4 *m* i średnicy zewnętrznej 60 *cm*. Piec wyłożono cegłą ogniotrwałą na grubość 16 *cm* tak, że średnica w świetle wynosiła 28 *cm*. Piec był napędzany motorem elektrycznym o sile 4 KM. Zamknięcie pieca stanowił wózek odbiorczy na rolkach uzbrojony w palnik gazowy (później w palnik olejowy systemu Körtinga). Gaz i powietrze (przez ogrzewacz) tłoczono od palnika dwiema dmuchawami. Górny wylot pieca kończył się komorą pyłową, w którą wmontowano urządzenie do ciągłego doprowadzania materjałów do pieca. Materjał wypalony wysypywał się stale, w czasie ruchu pieca, przez otwór w spodzie ruchomego wózka. Gazy spalinowe odprowadzano kanałem dymowym do komina. Próbki gazu do analizy pobierano w kanale dymowym. Temperaturę w strefie ogniowej pieca mierzyliśmy pyrometrem optycznym przez wziernik, temperaturę zaś gazów odlotowych w komorze pyłowej termoelementem. Rycina 11 przedstawia opisany powyżej piec obrotowy.

W doświadczeniach na skalę półtechniczną zastąpiliśmy chemicznie czysty siarczan wapnia, używany do prac laboratoryjnych, surowym gipsem, krzemionkę i tlenek glinu — gliną, a tlenek żelaza — rudą żelazną.

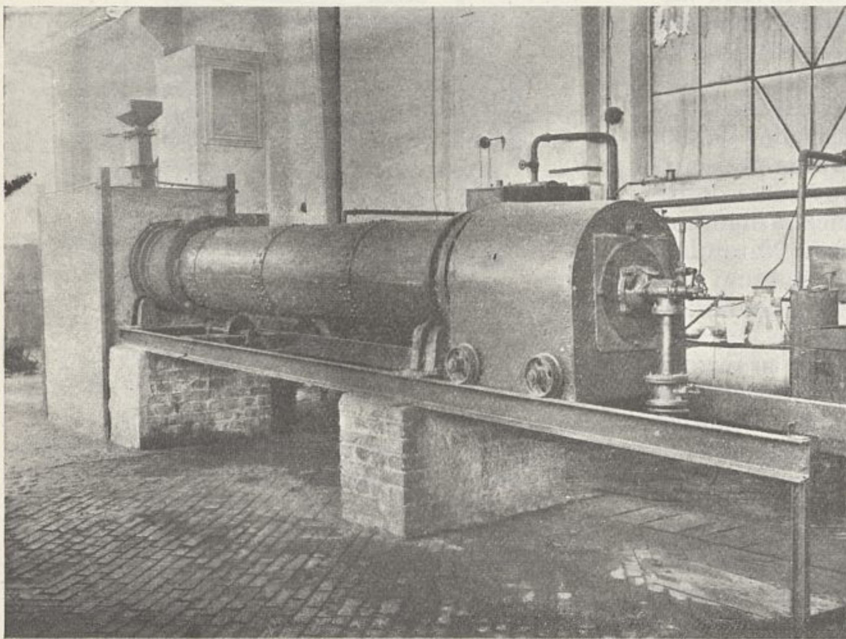
TABLICA II.

Surowce	CaO %	SO_3 %	SiO_2 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	$SiO_2+Al_2O_3+$ $+Fe_2O_3$ %	Nielotne %
Gips	30,42	43,43	3,89	0,47	0,96	5,32	35,74
Glina	0,45	—	70,01	16,25	2,60	88,86	89,31
Koks	—	—	—	—	—	—	10,00
Ruda żelazna . .	—	—	21,26	1,00	68,40	90,66	90,66

Tablica II przedstawia skład chemiczny surowców.

Surowce mielono w młynie kulowym i w odpowiednim stosunku mieszano w mieszalniku.

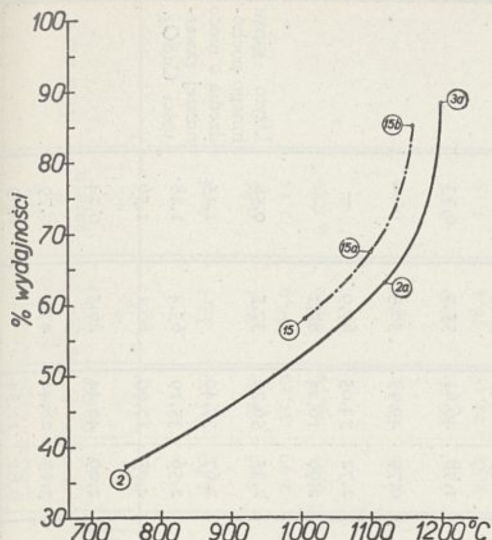
W pracach niniejszych opieraliśmy się na wynikach badań laboratoryjnych, przyczem naogół uzyskiwaliśmy dość znaczną zgodność, a pewne odchylenia należy przypisać technicznemu charakterowi badań.



Rycina 11.

W tablicy III zestawiono wyniki wypalania w wyżej opisanym piecu obrotowym mieszanin: gipsu z gliną i koksem, oraz gipsu z gliną, koksem i rudą żelazną, przyczem podano tylko wyniki doświadczeń bardziej charakterystycznych. Tablica zawiera następujące wielkości zmienne dla poszczególnych doświadczeń: skład surowej mieszaniny, moduł hydrauliczny, szybkość doprowadzania do pieca surowej mieszaniny w *kg/godz*, temperaturę w piecu, temperaturę w komorze pyłowej, zawartość CaS i $CaSO_4$ w materjale wypalonym, wydajność rozkładu gipsu na SO_2 i zawartość procentową SO_2 w gazach.

Celem dokładnego zo-



Rycina 12.

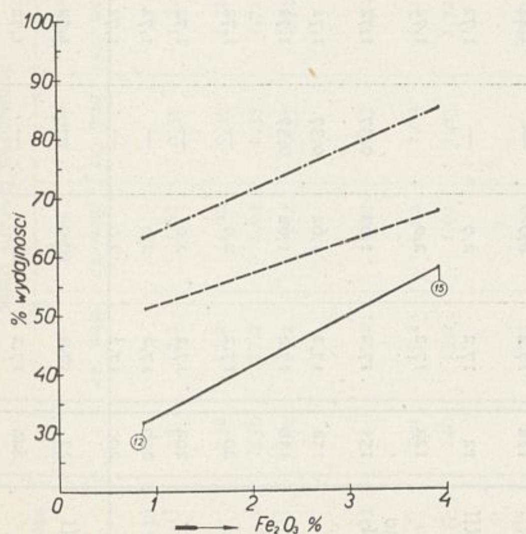
Moduł 2. —·—·—·— z rudą żelazną,
——————— bez rudy.

brazowania wpływu poszczególnych badanych czynników na wydajność rozkładu gipsu jak również na zawartość procentową dwutlenku siarki w gazach spalinowych, zestawiliśmy wyniki doświadczeń w formie wykresów.

Wykres na rycinie 12 przedstawia wpływ temperatury na wydajność rozkładu gipsu.

Przebieg krzywej dolnej (ciągłej) wskazuje, że wydajność rozkładu z 37,5% przy temperaturze 750° wzrasta do 88,6% przy 1200°, analogicznie krzywa górna (kreskowana) dla mieszaniny z dodatkiem rudy żelaznej wykazująca przy 1050° — 58,48%, osiąga przy 1160° — 85,14%-ową wydajność rozkładu.

Następny wykres (rycina 13) przedstawia wydajność rozkładu gipsu w zależności od procentowej zawartości tlenku żelaza.



Rycina 13.

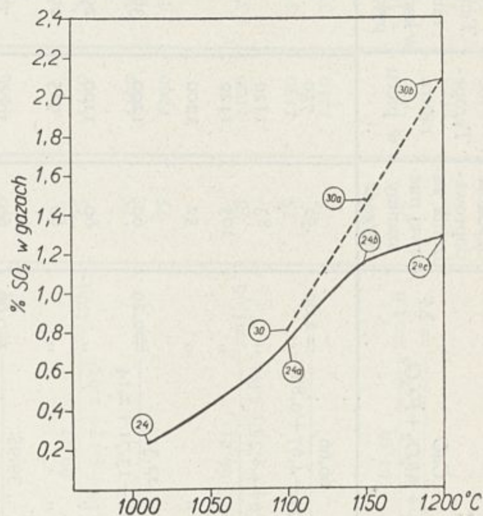
—·—·— 1150°, — — — 1100°, ——————— 1000°.

W danych temperaturach zaznacza się duży wpływ dodatku małych ilości rudy żelaznej do mieszaniny na wydajność rozkładu gipsu.

Wykres na rycinie 14 przedstawia zależność procentowej zawartości dwutlenku siarki w gazach spalinowych od temperatury i od szybkości doprowadzania surowej mieszaniny do pieca.

Podobnie jak na rycinie 12 wydajność rozkładu, tak tutaj wzrasta procentowa zawartość SO_2 w gazach spalinowych.

Porównanie dwóch krzywych na rycinie 14 wskazuje, że doprowadzając do pieca w jednostce czasu większą ilość materjału powodujemy wzrost procentowej zawartości SO_2, co jak wykazały inne nasze doświadczenia nie idzie w parze ze wzrotsem wydajności rozkładu gipsu, która maleje po osiągnięciu



Rycina 14.

Doprowadzano mieszaniny ——————— 60 kg/godz.
— — — — 75 kg/godz.

pewnej szybkości doprowadzania surowca (charakterystycznej dla danego pieca).

Najwyższą zawartość dwutlenku siarki w gazach spalinowych, mianowicie 3,48%, osiągnęliśmy w doświadczeniu 28 b (tablica III) przy zwiększonej szybkości doprowadzania surowej mieszaniny do pieca. Ponieważ jednak przy ogrzewaniu palnikiem gazowym trudno było osiągnąć wyższą temperaturę bez dodania większej ilości powietrza, co powodowało rozcieńczenie dwutlenku siarki w gazach, zakończyliśmy serję prac prowadzonych przy paliwie gazowem i przeszliśmy na paliwo wyżej kaloryczne.

Na miejsce palnika gazowego, wmontowaliśmy palnik olejowy systemu Körtinga, zasilany olejem gazowym ze zbiornika umieszczonego na wysokości ok. 10 *m*.

W tablicy IV (str. 642) zestawiliśmy wy-

TABLICA III.

Data	Nr. palenia	Skład surowej mieszaniny gips cz. wag.	glina cz. wag.	ruda cz. wag.	koks cz. wag.	$\frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3} = M$	Szybkość doprowadzania surowej mieszaniny kg/godz	Temperatura w piecu	Temperatura w komorze pyłowej	Produkt wypalania zawiera CaS %	$CaSO_4$ %	Wydajność rozkładu gipsu (na SO_2) %	SO_2 w gazach %	Uwagi
1929 14.XI	2	17,2	2,0	—	1,72	$\frac{66,66}{27,77+4,67+0,88} = 2,00$	52	750	—	0,7	61,06	37,5	—	
„	2a	17,2	2,0	—	1,72	„ „	83	1120	—	2,31	38,84	63,3	—	
15.XI	3	17,2	2,0	—	1,72	„ „	105	1120	—	6,17	33,39	63,9	—	
„	3a	17,2	2,0	—	1,72	„ „	52	1200	—	0,62	16,19	88,6	—	
2.XII	6	17,2	20,0	—	1,72	$\frac{22,31}{61,71+13,71+2,14} = 0,29$	60	1200	360	0,54	3,75	91,1	—	
„	6a	17,2	20,0	—	1,72	„ „	60	1100	290	0,63	17,44	62,1	—	
„	6b	17,2	20,0	—	1,72	„ „	60	985	290	0,61	24,45	45,3	—	
12.XII	10	17,2	8,0	—	—	$\frac{39,95}{48,15+10,23+1,65} = 0,66$	60	1000	370	0,47	44,77	37,1	—	
„	10a	17,2	8,0	—	—	„ „	60	1100	400	0,44	47,12	32,6	—	
16.XII	11	17,2	8,0	—	3,44	„ „	60	1000	350	2,23	42,25	33,8	—	
„	11a	17,2	8,0	—	3,44	„ „	60	1100	350	4,05	18,82	67,6	—	
17.XII	12	17,2	2,0	—	1,72	$\frac{66,66}{27,77+4,67+0,88} = 2,00$	60	1000	305	1,95	61,48	31,9	—	
„	12a	17,2	2,0		1,72	„ „	60	1115	330	1,78	46,61	55,2	0,33	
1930 2.I	15	17,2	1,62	0,37	1,72	$\frac{66,83}{25,44+3,79+3,92} = 2,01$	60	1010	360	0,79	45,93	58,5	—	
„	15a	17,2	1,62	0,37	1,72	„ „	60	1100	320	2,72	34,05	67,9	—	
„	15b	17,2	1,62	0,37	1,72	„ „	60	1160	325	2,90	16,24	85,1	—	
10.I	20	17,2	2,0	—	1,72	$\frac{66,22}{27,21+4,49+2,06} = 1,96$	60	1005	305	2,35	56,32	37,5	0,58	Użyto gipsu innego pochodzenia o nieco niższej zawartości $CaSO_4$.
„	20a	17,2	2,0	—	1,72	„ „	60	1100	315	2,67	37,40	—	1,15	
„	20b	17,2	2,0	—	1,72	„ „	60	1150	330	2,56	35,19	65,4	1,28	
„	20c	17,2	2,0	—	1,72	„ „	60	1200	340	4,05	17,99	80,1	1,56	
17.II	22	17,2	10,0	—	1,72	$\frac{35,69}{50,97+10,86+2,47} = 0,55$	60	1005	310	2,09	40,44	26,5	0,24	
„	22a	17,2	10,0	—	1,72	„ „	60	1100	335	3,13	28,44	47,4	0,79	
„	22b	17,2	10,0	—	1,72	„ „	60	1155	365	0,61	11,54	—	1,09	
„	22c	17,2	10,0	—	1,72	„ „	60	1200	375	1,09	6,11	89,5	1,28	

TABLICA III. c. d.

Data	Nr. palenia	Skład surowej mieszaniny: gips cz. wag.	glina cz. wag.	ruda cz. wag.	koks cz. wag.	$\frac{CaO}{SiO_2+Al_2O_3+Fe_2O_3}=M$	Szybkość doprowadzania surowej mieszaniny kg/godz	Temperatura w piecu	Temperatura w komorze pyłowej	Produkt wypalania zawiera: CaS %	$CaSO_4$ %	Wydajność rozkładu gipsu (na SO_2) %	SO_2 w gazach %	Uwagi
1930 21.II	23	17,2	1,62	0,37	1,72	$\frac{66{,}35}{24{,}95+3{,}70+4{,}99}=1{,}97$	60	1005	345	1,62	61,00	32,2	0,14	
,,	23a	17,2	1,62	0,37	1,72	,, ,,	60	1100	365	1,45	49,61	50,1	0,85	
,,	23b	17,2	1,62	0,37	1,72	,, ,,	60	1150	355	2,99	31,29	68,9	1,15	
,,	23c	17,2	1,62	0,37	1,72	,, ,,	60	1200	360	6,03	13,79	83,0	1,46	
27.II	24	17,2	1,62	1,03	1,72	$\frac{68{,}84}{18{,}54+3{,}37+9{,}85}=2{,}17$	60	1010	280	2,06	61,92	27,4	0,24	
,,	24a	17,2	1,62	1,03	1,72	,, ,,	60	1100	290	3,40	50,26	42,0	0,75	
,,	24b	17,2	1,62	1,03	1,72	,, ,,	60	1150	290	2,52	22,45	78,2	1,15	
4.III	25	17,2	2,00	—	1,72	$\frac{65{,}52}{28{,}64+4{,}94+0{,}88}=1{,}90$	90	1020	340	2,40	36,18	65,6	0,36	
,,	25a	17,2	2,00	—	1,72	,, ,,	90	1100	360	4,53	28,36	69,7	1,82	
,,	25b	17,2	2,00	—	1,72	,, ,,	90	1150	360	4,36	33,94	64,0	1,56	
,,	25c	17,2	2,00	—	1,72	,, ,,	90	1200	400	8,87	20,96	67,9	1,75	
11.III	27	17,2	2,0	—	1,72	$\frac{66{,}07}{26{,}10+5{,}17+2{,}65}=1{,}94$	75	1110	370	1,24	31,55	72,9	1,09	
,,	27a	17,2	2,0	—	1,72	,, ,,	75	1160	360	1,06	22,25	81,8	1,29	
,,	27b	17,2	2,0	—	1,72	,, ,,	75	1200	370	3,85	18,17	80,9	1,46	
18.III	28	17,2	1,62	0,37	1,72	$\frac{66{,}21}{23{,}74+4{,}35+5{,}69}=1{,}96$	75	1100	370	1,27	32,34	72,1	1,77	
,,	28a	17,2	1,62	0,37	1,72	,, ,,	75	1150	360	2,57	34,50	67,3	2,74	
,,	28b	17,2	1,62	0,37	1,72	,, ,,	75	1210	370	4,01	24,16	75,1	3,48	
27.III	30	17,2	1,62	1,03	1,72	$\frac{61{,}56}{23{,}73+4{,}11+10{,}58}=1{,}6$	75	1100	370	1,08	49,44	49,3	0,81	
,,	30a	17,2	1,62	1,03	1,72	,, ,,	75	1150	370	0,93	43,35	57,9	1,47	
,,	30b	17,2	1,62	1,03	1,72	,, ,,	75	1200	370	2,26	13,60	86,3	2,08	

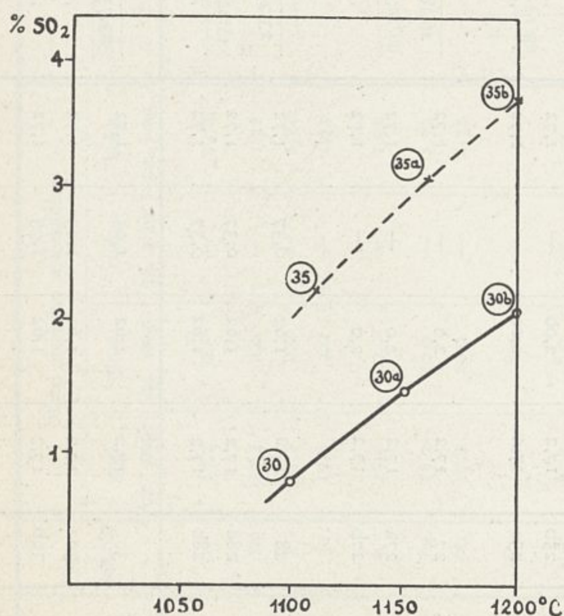
TABLICA IV.

Data	Nr. palenia	Skład surowej mieszaniny: gips cz. wag.	glina cz. wag.	ruda cz. wag.	koks cz. wag	$\frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe\,O_3} = M$	Szybkość doprowadzania surowej mieszaniny $kg/godz$	Temperatura w piecu	Produkt wypalania zawiera CaS %	$CaSO_4$ %	Wydajność rozkładu gipsu (na SO_2) %	SO_2 w gazach %
1930 16.VI	31	17,2	2,0	—	1,72	$\frac{66,07}{26,10+5,17+2,65}$ =1,94	75	1100	8,57	35,07	53,1	0,53
„	31a	17,2	2,0	—	1,72	„ „	75	1150	2,48	40,81	60,3	1,22
„	31b	17,2	2,0	—	1,72	„ „	75	1180	4,71	32,69	64,8	1,80
23.VI	32	17,2	1,62	0,37	1,72	$\frac{66,21}{23,74+4,35+5,69}$ =1,96	75	1100	8,77	56,84	27,5	0,94
„	32a	17,2	1,62	0,37	1,72	„ „	75	1150	9,90	41,16	41,0	1,88
„	32b	17,2	1,62	0,37	1,72	„ „	75	1200	9,18	24,28	64,9	2,64
25.VI	33	17,2	10,0	—	1,72	$\frac{35,01}{50,86+11,33+2,78}$ =0,54	75	1100	3,04	35,99	33,4	0,75
„	33a	17,2	10,0	—	1,72	„ „	75	1150	2,88	28,49	48,9	1,38
„	33b	17,2	10,0	—	1,72	„ „	75	1200	4,19	8,69	77,9	1,55
4.VII	35	17,2	1,62	1,03	1,72	$\frac{61,56}{23,73+4,11+10,58}$ =1,60	75	1100	5,44	58,75	20,2	2,20
„	35a	17,2	1,62	1,03	1,72	„ „	75	1160	9,51	37,33	44,0	3,10
„	35b	17,2	1,62	1,03	1,72	„ „	75	1210	6,78	36,02	53,0	3,67
10.VII	36	17,2	1,62	2,60	1,72	$\frac{52,70}{23,64+3,72+19,92}$ =1,11	75	1110	5,82	53,96	20,1	2,40
„	36a	17,2	1,62	2,60	1,72	„ „	75	1150	5,24	37,17	50,7	2,93
„	36b	17,2	1,62	2,60	1,72	„ „	75	1200	7,42	25,13	61,5	3,65

niki wypalania mieszanin gipsu, gliny, koksu i ewentualnie rudy, stosując jako opał nie gaz, lecz olej gazowy.

Przy opalaniu pieca paliwem ciekłem, otrzymaliśmy wyższą zawartość procentową dwutlenku siarki w gazach spalinowych aniżeli przy opalaniu paliwem gazowem.

Na następnym wykresie (rycina 15) zestawiono zależność między zawartością SO_2 i temperaturą, przy opalaniu gazowem i olejowem.



Rycina 15.

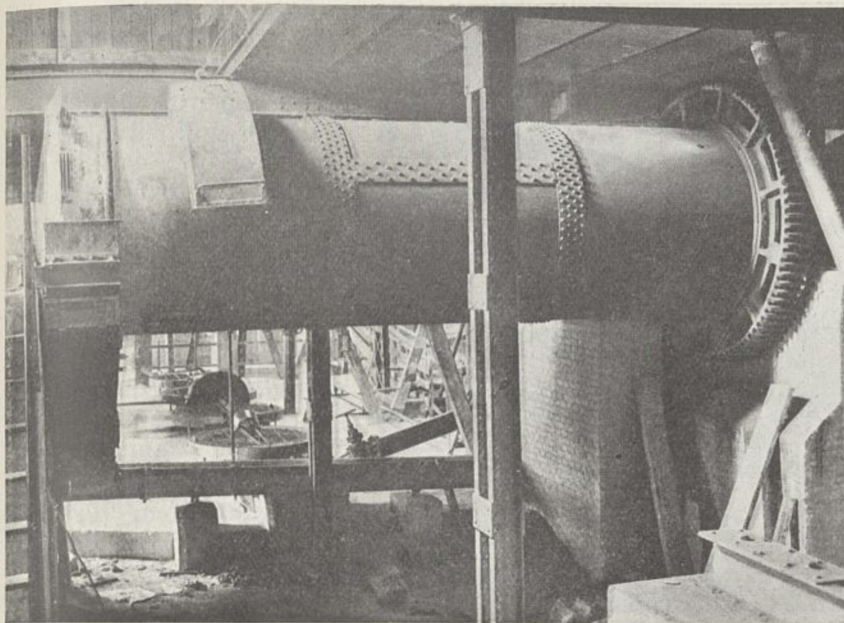
Opalanie: ———— gazowe, — — — — — olejowe.

Z mieszaniny surowej o zbliżonym składzie otrzymywano przy opalaniu olejem większą koncentrację SO_2 w gazach aniżeli przy opalaniu gazowem.

Zmiana paliwa gazowego na paliwo ciekłe spowodowała jednak równocześnie obniżenie wydajności rozkładu gipsu (patrz tablica IV). Można to wytłómaczyć w ten sposób, że płomień z palnika olejowego był krótki i skoncentrowany w piecu na krótszej przestrzeni, wskutek czego piec był najbardziej nagrzany przy końcu t. j. w miejscu wysypywania się materjału, natomiast dalsza część pieca pozostawała słabiej nagrzana, w następstwie czego mieszanina gipsu pozostawała przez krótki czas w strefie odpowiednio wysokiej temperatury. Przy opalaniu zaś gazowem płomień był dłuższy i piec rozżarzony na znacznie większej długości.

Przy stosowaniu ogrzewania olejowego otrzymywaliśmy w materjale wypalonym, oprócz resztek nierozłożonego siarczanu wapnia, nieco większe ilości siarczku wapnia aniżeli przy opalaniu gazowem, co świadczy o redukcyjnem działaniu płomienia olejowego w warunkach przeprowadzonych doświadczeń.

Doświadczenia laboratoryjne i w skali półtechnicznej miały na celu przedewszystkiem zbadanie warunków rozkładu siarczanu wapnia i otrzymania gazów o jak największej zawartości dwutlenku siarki. Wprawdzie w niektórych doświadczeniach staraliśmy się dobierać skład usrowej mieszaniny w ten sposób, ażeby otrzymać produkt zbliżony do ce



Rycina 16.

mentu portlandzkiego, jednakże z powodu niemożności osiągnięcia temperatur wyższych od 1200° nie mogliśmy uzyskać całkowitego rozkładu gipsu, ani też należytego stopnia spieczenia materjału.

* * *

Po ukończeniu powyższych doświadczeń rozpoczęliśmy prace przygotowawcze nad przeprowadzeniem próby wypalania gipsu w skali fabrycznej.

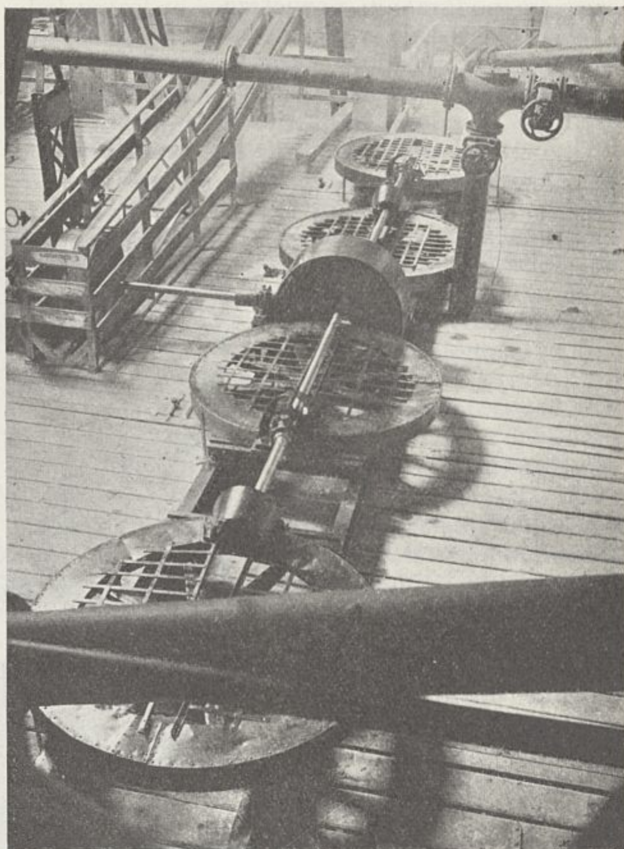
Opracowaliśmy projekt wypalania gipsu w piecu obrotowym długości ponad 40 *m*. Projekt ten przewidywał wypalanie około 200 tonn surowych materjałów na dobę. Ilość i skład gazów spalinowych (a więc i przypuszczalną zawartość SO_2 w gazach) obliczyliśmy przyjmując za podstawę ilość węgla potrzebnego dla danego pieca (przy wypalaniu cementu portlandzkiego) powiększając ją o ilość węgla potrzebną do odpędzenia wody krystalizacyjnej z gipsu, oraz o ilość węgla odpowiadającą różnicy efektów cieplnych reakcyj rozkładu termicznego gipsu i takiegoż rozkładu węglanu wapnia. Równocześnie przyjęliśmy za podstawę współczynnik nadmiaru powietrza w piecu cementowym w wysokości 1,3. Wobec rachunkowo wyliczonej ilości dwutlenku siarki w gazach suchych równej ok. 46 tonnom na dobę, przewidzieliśmy w projekcie urządzenie do absorbcji względnie rozcieńczenia gazów.

Do doświadczeń w cementowni stosowaliśmy następujące surowce: gips kopalny wolny od gliny, glinę I o dużej zawartości tlenku glinu, glinę II o dużej zawartości krzemionki, rudę żelazną prażoną, później zamiast niej zmieloną szlakę pudlarską wreszcie koksik.

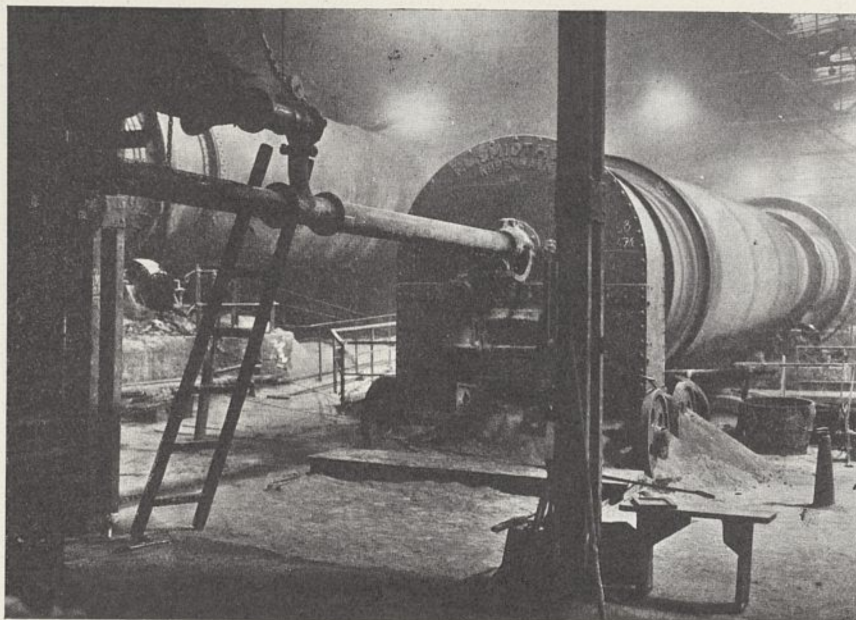
Doświadczenia w skali fabrycznej z konieczności przeprowadziliśmy w cementowni pracującej metodą mokrą.

Przygotowanie szlamu surowego polegało na dokładnem rozdrobnieniu wszystkich surowców z wodą. Gips i ruda były łamane na łamaczu, a następnie wraz z koksem mielone na mokro w młynie kulowym; obie gliny jak również szlaka pudlarska były doprowadzane wprost do dołu bronowego. Poszczególne surowce były dozowane przy młynie kulowym i przy dole bronowym w odpowiednim stosunku. Po ostatecznem zmieleniu w młynie rurowym (rycina 16), szlam spływał do zbiorników zaopatrzonych w planetarne mieszadła (rycina 17), skąd przy pomocy pomp był tłoczony przez aparat rozdzielczy do pieca (rycina 18).

Materjał wypalony wychodził przez gło-



Rycina 17.



Rycina 18.

wicę pieca do chłodnika i wreszcie do podstawionych wózków. Piec opalany był pyłem węglowym, wdmuchiwanym przy pomocy wentylatora powietrzem. Prócz tego doprowadzane było powietrze wtórne przez chłodnik celem schłodzenia klinkru przy równoczesnem podgrzaniu powietrza.

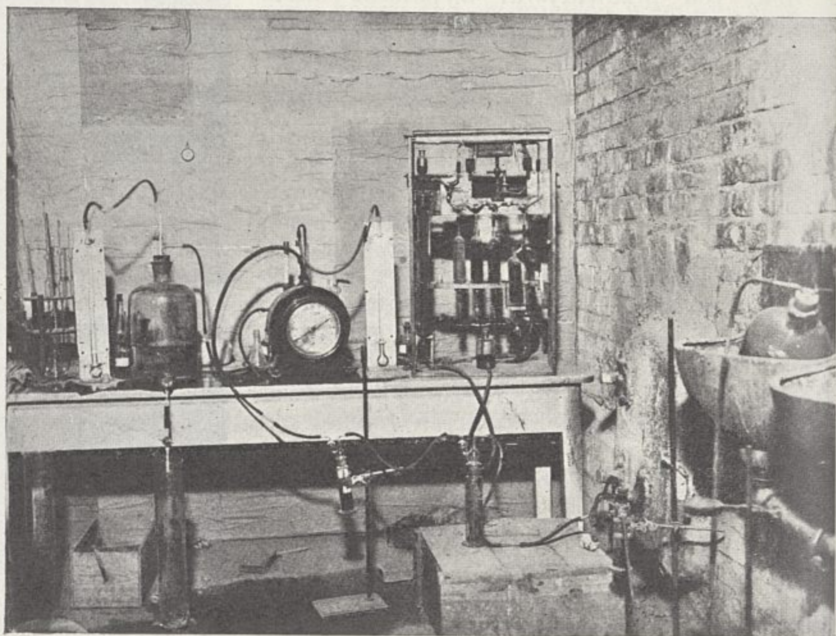
Gazy powstałe w piecu naskutek spalania węgla oraz rozkładu i wysuszenia mieszanki, posuwały się w kierunku komory pyłowej poczem do komina. Naprzeciwko wlotu pieca do komory znajdował się właz, w którym osadzono kilka rur dla pobierania prób gazu do analizy. W tem też miejscu urządziliśmy podręczne laboratorjum analizy gazów (rycina 19).

Przez cały czas trwania prób w cementowni kontrolowaliśmy regularnie zawartość wody w szlamie i stopień zmielenia surowców, oraz mierzyliśmy temperaturę w strefie ogniowej i w komorze pyłowej. Pozatem w laboratorjum oznaczaliśmy stale zawartość $CaSO_4$ w szlamie i zawartość siarczku wapnia w materjale wypalonym. Badaliśmy również materjał wypalony na obecność $CaSO_4$. Po ukończeniu prób całkowite analizy szlamów i klinkrów zostały wykonane w Chemicznym Instytucie Badawczym.

Analiza gazowa, wykonywana na miejscu przy piecu obrotowym (rycina 19) miała na celu oznaczanie zawartości dwutlenku siarki oraz ewentualnie innych gazów siarkowych, jak również dwutlenku węgla, tlenku węgla, tlenu i pary wodnej w gazach spalinowych.

Opierając się na wynikach poprzednio opisanych doświadczeń w skali półtechnicznej rozpoczęliśmy pracę w cementowni od wypalania szlamu zawierającego gips, glinę, rudę żelazną i koks w odpowiednim stosunku. Z powodu wynikłych trudności w mieleniu twardej rudy, zastosowaliśmy zamiast niej zmieloną szlakę pudlarską w ilościach równoważnych.

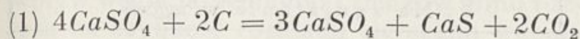
Po kilkunastu godzinach palenia zaobserwowano tworzenie się brył oraz przywieranie materjału do ścian pieca. Materjał wypalony zawierał znaczne ilości siarczku wapnia, oraz ślady względnie bardzo nieznaczne ilości siarczanu wapnia, co wskazuje na zupełny rozkład gipsu. Analiza jednej z większych brył materjału wypalonego wychodzącego z pieca wykazała w warstwie wierzchniej o jaśniejszej barwie 10%, w ciemniejszej zaś warstwie środkowej 23,2% *CaS*. Wyniki te wskazują, że zjawisko tworzenia się brył w piecu i zlepiania się materjału wypalonego jest wybitnie niepomyśl-



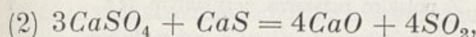
Rycina 19.

ne dla reakcji rozkładu. Bryły, powstające na początku strefy ogniowej, oblepiały się nowemi warstwami materjału, skutkiem czego wewnętrzna ich zawartość uchylała się od reakcji utleniania siarczku przez płomień palnika, gdyż reakcja ta jest czysto powierzchniowa. Tem właśnie tłómaczy się przeszło dwukrotnie wyższa zawartość CaS w wewnętrznej warstwie bryły, niż w zewnętrznej. Obecność siarczku wapnia w wypalonym materjale świadczy o tem, że użyta w tem doświadczeniu ilość koksu jest dla procesu fabrycznego za wysoka.

Jeżeli w myśl schematów reakcyj:



(1) $4CaSO_4 + 2C = 3CaSO_4 + CaS + 2CO_2$

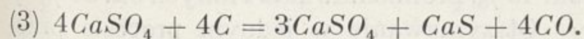


(2) $3CaSO_4 + CaS = 4CaO + 4SO_2$,

ilość węgla przekracza stosunki podane w schemacie (1) to nadmiar utworzonego siarczku wapnia pozostaje w masie nierozłożony, gdyż brak już gipsu, z którym mógłby przereagować w myśl schematu (2). Przy pomyślnych warunkach prowadzenia ognia istnieje możliwość utlenienia siarczku wapnia, co prowadzi ostatecznie do wydzielenia dwutlenku siarki. Dałoby się to uskutecznić przez zetknięcie z utleniającym płomieniem o wysokiej temperaturze, lecz pod warunkiem, że materjał posiada w tym momencie duże rozwinięcie powierzchni. Tymczasem jednak obecność CaS w masie powoduje znaczne obniżenie jej temperatury topnienia i to właśnie zjawisko jest powodem oblepiania pieca i tworzenia się brył pomimo nisko utrzymywanej temperatury w strefie ogniowej, w tych zaś warunkach utlenianie siarczku wapnia przez fazę gazową jest utrudnione z powodu bardzo małej czynnej powierzchni w stosunku do masy materjału.

Sumaryczna zawartość dwutlenku siarki i dwutlenku węgla w gazach spalinowych wynosiła ok. 22%. Gazy spalinowe obok dwutlenku węgla zawierały stale tlenek węgla i tlen.

Obecność tlenku węgla obok tlenu w gazach spalinowych świadczy o tem, że redukcja siarczanu wapnia przy pomocy węgla przebiega prawdopodobnie częściowo według schematu:



(3) $4CaSO_4 + 4C = 3CaSO_4 + CaS + 4CO$.

Opierając się na wnioskach wyciągniętych z poprzedniego doświadczenia zmniejszyliśmy zawartość koksu w szlamie pozostając jednak przy tych samych modułach, hydraulicznym i silikatowym. Przy wypalaniu drugiego szlamu utrzymywała się temperatura nieco wyższa, a masa w piecu okazywała mniejszą tendencję do oblepiania.

Zmniejszenie zawartości koksu przy wypalaniu drugiego szlamu okazało się zupełnie skutecznym środkiem do obniżenia ilości CaS w klinkrze jak również znacznego zmniejszenia trudności wypalania. Nie badaliśmy wartości materjału wypalonego jako cementu, ponieważ narazie zawartość kilku procent siarczku wapnia dyskwalifikowała go jako tworzywo hydrauliczne.

Gazy spalinowe oprócz dwutlenku siarki i dwutlenku węgla zawierały jeszcze tlenek węgla lecz w znacznie mniejszych ilościach. Zmniejszenie się zawartości tlenku węgla w gazach, potwierdza nasze poprzednie założenie, że obok reakcji redukcji gipsu przez węgiel, przy której węgiel utlenia się na CO_2 zachodzi wobec dostatecznie wielkiego nadmiaru węgla także i reakcja, przy której tworzy się CO.

Próbowaliśmy następnie podwyższyć temperaturę wypalania przez zmianę składu szlamu w kierunku zwiększenia modułów hydraulicznego i silikatowego, zachowując tę samą zawartość koksu. Otrzymaliśmy klinkier zawierający tę samą ilość siarczku wapnia co przy wypalaniu drugiego szlamu, przy nieobecności względnie znikomych ilościach siarczanu wapnia. Próba ta wykazała, że podwyższenie modułów hydraulicznego i silikatowego w szlamie nie wpłynęło w sposób widoczny na proces wypalania oraz raz jeszcze dowiodła, że poprzednio stosowana zawartość koksu jest za wysoka, co potwierdza utrzymywanie się na tym samym mniej więcej poziomie zawartości siarczku wapnia w klinkrze.

Zmniejszyliśmy zatem po raz durgi zawartość koksu, wprowadzając równocześnie do szlamu glinę II o wysokiej zawartości krzemionki celem podwyższenia modułu silikatowego. Przebieg wypalania tego szlamu 4 był pomyślny, materjał w piecu nie okazywał tendencji do zbijania się w duże bryły, klinkier wychodził z pieca drobny i o właściwej barwie szaro-zielonej.

Rezultat wypalania szlamu 4 pozwala wyciągnąć cenny wniosek, że dana zawartość koksu w szlamie jest właśnie odpowiednią ilością potrzebną do całkowitego rozkładu siarczanu wapnia, jeżeli przytem zawartość i skład chemiczny glin w szlamie były tego rodzaju, że zapewniają odpowiednio wysoki moduł hydrauliczny i silikatowy klinkru. Dzięki możliwości wypalania w tym wypadku w wysokiej temperaturze osiąga się prawie całkowitą wydajność dwutlenku siarki z gipsu, to znaczy, że klinkier nie zawiera zupełnie siarczku i zaledwie niewielkie ilości siarczanu wapnia. Otrzymany klinkier był drobny, twardy, o barwie normalnego klinkru cementu portlandzkiego. Po zmieleniu na cement przeprowadzono normalne jego badania obejmujące: analizę chemiczną, ciężar właściwy, czas wiązania, miałkość, stałość objętości i próby wytrzymałości (Tablice V i VI).

TABLICA V.

Próby fizyczne:

Nr. próbki	Ciężar właściwy *g/cm³*	Stałość objętości	Igła Le Chatelier *mm*	Pozostałość na sicie 4900 oczek/*cm²* *g*	Początek wiązania po *godz*	Początek wiązania po *min*	Koniec wiązania po *godz*	Koniec wiązania po *min*
1	3,19	normalna	—	0,0	4	30	7	40
1a	—	„	1,5	0,0	1	25	7	55
3	3,18	„	—	0,0	2	50	6	20
3a	—	„	1,5	0,0	2	20	6	00

TABLICA VI.

Próby wytrzymałości:

Nr. próbki	Na rozerwanie w *kg/cm²*		Na zgniatanie w *kg/cm²*	
	Z polskim piaskiem normalnym 1:3		Z polskim piaskiem normalnym 1:3	
	po 1 + 3 dniach	po 1 + 6 dniach	po 3 dniach	po 7 dniach
1	33,3	40,4	—	—
1a	27,1	31,0	297,0	437,0
3	38,3	44,6	—	—
3a	21,4	22,5	280,0	421,0

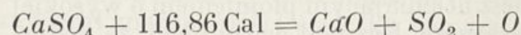
Celem zbadania jaki jest skład materjału wypalanego w różnych miejscach strefy ogniowej pieca, pobrano i zanalizowano 9 próbek materjału w odstępach co 1 *m* — wgłąb pieca. W odległości 9 *m* od głowicy wydajność rozkładu gipsu wynosiła około 50% teoretycznej. W miarę posuwania się w kierunku głowicy zawartość SO_3, jak również zawartość CaS maleje, wzrasta więc wydajność rozkładu.

Przy wypalaniu czwartego szlamu osiągnęliśmy znacznie wyższą koncentrację dwutlenku siarki aniżeli w doświadczeniach w skali półtechnicznej. Spalanie węgla odbywało się przy niewielkim nadmiarze powietrza nie przekraczającym 1,3.

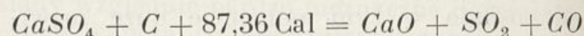
Celem sprawdzenia, że istotnie ostatnio stosowana zawartość koksu w szlamie jest najkorzystniejsza dla procesu rozkładu gipsu i celem przekonania się, czy mniejsza jego zawartość nie okaże się wystarczająca, przeprowadziliśmy wypalanie szlamu 5 z jeszcze mniejszą zawartością koksu. W doświadczeniu tem materjał wychodził z pieca w postaci miałkiego gruzu barwy żółto-brunatnej niczem nie podobny do klinkru cementu portlandzkiego, co wskazuje na zbyt już niską zawartość koksu, niewystarczającą do zupełnego rozkładu siarczanu wapnia. Stężenie SO_2 było również znacznie niższe.

Poniżej podajemy w tablicy VII ogólne zestawienie materjałowe z przeprowadzonych prób.

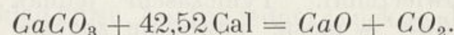
Zużycie węgla było tylko nieznacznie wyższe od przeciętnego jego zużycia przy wypalaniu cementu portlandzkiego z wapniaka i gliny. Rezultat ten jest o tyle niespodziewany, że z porównania efektów cieplnych reakcyj rozkładu $CaCO_3$ i $CaSO_4$ wynikałaby konieczność dostarczenia przeszło dwukrotnie większej ilości ciepła w wypadku procesu rozkładu gipsu:



$$CaSO_4 + 116{,}86\,\mathrm{Cal} = CaO + SO_2 + O$$



$$CaSO_4 + C + 87{,}36\,\mathrm{Cal} = CaO + SO_2 + CO$$



$$CaCO_3 + 42{,}52\,\mathrm{Cal} = CaO + CO_2.$$

TABLICA VII.

Surowce	*tonn*
a) gips	860
b) ruda żelazna	3
c) szlaka pudlarska	12
d) glina II	29
e) glina I	88
f) koksik	59

Tłómaczy się to jednak tem, że ilość ciepła zużytego w piecu obrotowym na rozkład termiczny wapniaka stanowi tylko ok. 30% ogólnego zużycia ciepła, na resztę zaś składają się straty w postaci ciepła: gazów spalinowych ok. 40%, promieniowania i innych ok. 30%[15]).

Otrzymywanie w jednym procesie przemysłowym równocześnie gazów zawierających dwutlenek siarki i cementu portlandzkiego z gipsu przyczynia się oczywiście do poprawienia jego rentowności. Na podstawie naszej pracy możemy stwierdzić, że równoczesne otrzymywanie dwutlenku siarki i cementu z gipsu jest nietylko celowe ze względu na rentowność procesu, ale także wskazane ze względów technicznych, ponieważ najwyższą

---

[15]) K. Schoch. Die Mörtel-Bindestoffe. 1928, str. 593.

koncentrację dwutlenku siarki i najwyższy stopień rozkładu gipsu osiąga się właśnie przy równoczesnem otrzymywaniu cementu portlandzkiego.

Część dotyczącą przeprowadzenia analiz gazowych podczas doświadczeń w skali fabrycznej wykonał inż. J. Krzyżkiewicz.

Streszczenie.

Przeprowadzono badania w skali laboratoryjnej, półtechnicznej i fabrycznej nad rozkładem siarczanu wapnia.

W badaniach laboratoryjnych ustalono wpływ węgla, krzemionki i tlenków glinu i żelaza na szybkość rozkładu siarczanu wapnia w różnych stosunkach ilościowych i w różnych temperaturach. Stwierdzono, że najwyższy wpływ posiada węgiel i tlenek żelaza.

Kolejno zbadano w piecu obrotowym długości 4 *m* wydajność rozkładu gipsu w zależności od dodatków takich jak koks, glina i ruda żelazna w różnych ilościach i temperaturach przyczem stwierdzono zgodność z badaniami przeprowadzonemi w skali laboratoryjnej. Oznaczając dla każdego doświadczenia procentową zawartość SO_2 w gazach spalinowych stwierdzono ok. 3,5%-ową jego koncentrację przy temperaturze 1200°.

Badania w skali fabrycznej przeprowadzono w piecu ponad 40 *m* długości.

Najpomyślniejsze warunki rozkładu mają miejsce przy odpowiednim dodatku koksu, przyczem uzyskuje się SO_2 w koncentracji wystarczającej dla produkcji kwasu siarkowego oraz jako produkt wypalania cement portlandzki.

Większa ilość koksu powoduje pozostawanie siarczku wapnia w materjale wypalonym a zatem wpływa ujemnie na wartość klinkru.

Zbyt niska zawartość węgla daje klinkier, zawierający znaczne ilości siarczanu wapnia, skutkiem czego wydajność rozkładu gipsu maleje. Istnieje pewna optymalna zawartość koksu w szlamie, przy której klinkier nie zawiera zupełnie siarczku wapnia. Stan ten jest jednak związany z temperaturą i warunkami palenia, gdyż pewne ilości siarczku wapnia dadzą się rozłożyć przez palenie płomieniem utleniającym.

Wyniki przeprowadzonych doświadczeń mogą stanowić podstawę do opracowania projektu fabrykacji kwasu siarkowego i cementu portlandzkiego z gipsu.

ZUSAMMENFASSUNG.

Schwefelsäure und Portlandzement aus Gyps.

Versuche über die Zersetzung von Calciumsulfat wurden in laboratoriellen, halbtechnischen und technischen Ausmassen durchgeführt.

Im Laboratorium wurde der Einfluss von Kohle, Siliziumoxyd und der Oxyde von Aluminium und Eisen auf die Geschwindigkeit der Zersetzung des Calciumsulfats bei verschiedenen Mengenverhältnissen und Temperaturen festgelegt. Den stärksten Einfluss weisen Kohle und Eisenoxyd auf.

Dann wurde in einem 4 *m* langen Drehofen eine Prüfung der Ausgiebigkeit der Zersetzung von Gyps je nach den verschiedenen Zutaten wie Koks, Lehm, Eisenerz in wechselnden Mengenverhältnissen und Temperaturen durchgeführt. Es wurde Uebereinstimmung mit den im Laboratorium durchgeführten Versuchen festgestellt. Bei jedem Versuch wurde die Konzentration von SO_2 in den Abgasen bestimmt und bei 1200° ein Gehalt von 3,5% festgestellt.

Die fabriksmässigen Versuche wurden in einem über 40 *m* langen Drehofen durchgeführt.

Die besten Zersetzungsbedingungen erlangt man bei einer entsprechenden Zugabe von Koks, wobei SO_2 in einer für die Gewinnung von Schwefelsäure ausreichenden Konzentration neben Portlandzement erhalten wird.

Höhere Kokszugaben verursachen Bildung von Calciumsulfid im Glührückstand, also eine Herabsetzung des Wertes der erhaltenen Klinker.

Ein zu niedriger Koksgehalt ergibt einen Klinker mit bedeutendem Gehalt an Calciumsulfat, also eine Verminderung der Zersetzung des Gypses. Es gibt einen optimalen Gehalt an Koks im Schlamm, bei welchem der Klinker kein Calciumsulfid aufweist. Diese Bedingung ist aber von der Temperatur und den Verhältnissen beim Brennen abhängig, da gewisse Calciumsulfidmengen in der Oxydationsflamme eine Zersetzung erleiden.

Die Resultate der obengenannten Versuche bilden eine genügende Grundlage zur Ausarbeitung eines Projektes einer Fabrik von Schwefelsäure und Portlandzement aus Gyps.

Badania nad sztucznym jedwabiem I. Skład chemiczny i higroskopijność celuloz naturalnych i regenerowanych[1)]

Études sur la soie artificielle I. Composition chimique et propriétés hygroscopiques des celluloses naturelles et régénérées

J. WIERTELAK

Uniwersytet Poznański. Zakład Chemji Ogólnej. Oddział Chemji i Technologji Chemicznej Drewna

Nadeszło 5 czerwca 1934

I. Wstęp.

Poza celulozami naturalnemi różnego pochodzenia istnieją t. zw. celulozy odbudowane, otrzymane z celulozy naturalnej działaniem łagodnych środków utleniających lub hydrolizujących, t. zw. oksy-, hydro- i hydratcelulozy, oraz celulozy regenerowane, otrzymane przez wytrącenie ich w postaci włókien lub proszku z roztworów koloidowych, lub przez rozkład chemiczny jakiejś pochodnej celulozy. Szczególnie celulozy regenerowane są przedmiotem żywego zainteresowania tak z punktu widzenia teoretycznego, jak i praktycznego.

W badaniach nad własnościami celuloz regenerowanych pomocne będzie rozpatrzenie, w jakich warunkach „nierozpuszczalna" nagół celuloza zostaje roztworzona, i w jaki sposób z takich roztworów znów zostaje wytrącona.

Najstarszym sposobem rozpuszczania celulozy jest przeprowadzenie jej w ester kwasu azotowego według Chardonneta (1)[2)] t. zw. nitrocelulozę i rozpuszczenie tej znitrowanej celulozy w mieszaninie eteru i alkoholu. Regenerowanie celulozy przeprowadza się zapomocą roztworów kwaśnego siarczku wapnia lub podobnych soli. Podkreślić należy, że w tym przypadku celuloza bezsprzecznie tworzy związek chemiczny (2), i że w procesie wstępnym zostaje dla usunięcia tłuszczów gotowana w rozcieńczonym ługu sodowym pod ciśnieniem i bielona. Tak gotowanie jak i bielenie, oraz przejścia chemiczne w procesach nitrowania i odnitrowania mogą wpłynąć na zmianę własności chemicznych i fizycznych otrzymanego wkońcu jedwabiu Chardonneta.

Również w procesie wiskozowym celuloza wchodzi bezsprzecznie w związek chemiczny, tworząc z alkaljami i dwusiarczkiem węgla sól kwasu ksantogenowego, t. zw. ksantogenian celulozy, o wzorze $NaS — SC — OC_6H_9O_4 . NaOH$ (3), rozpuszczalny w rozcieńczonym ługu sodowym, z którego to roztworu może być regenerowana działaniem rozcieńczonych kwasów (3, 4, 5). Nietylko przejście w związek chemiczny i rozkład tego związku, ale i proces starzenia, który jest procesem utleniającym przed właściwem wytwarzaniem ksantogienianu, może walnie przyczynić się do zmian własności celulozy regenerowanej w stosunku do materjału pierwotnego (6).

Istnieje wreszcie trzeci sposób otrzymania celulozy regenerowanej poprzez podwójny ester kwasu siarkowego, działaniem 65 — 72,8 procentowego H_2SO_4 (7, 8). Sposób ten nie został dotąd przez przemysł zużytkowany, prawdopodobnie dlatego, że tworzeniu się estru towarzyszy hydroliza i hydratacja, wyrażona zwiększaniem się liczby miedziowej końcowego produktu (9). Również rozpuszczanie w innych chemicznych rozpuszczalnikach celulozy, jak roztworach rozmaitych soli ($ZnCl_2$, $LiCl$, $CaBr_2$, $Ca(CSN)_2$ i podobnych) pozwala na otrzymanie celulozy regenerowanej. Rozpuszczalniki te nie znalazły dotąd zastosowania w przemyśle sztucznego jedwabiu, gdyż atakują silnie roztwarzaną celulozę. Z tego względu w niniejszej pracy z rozmysłem pomija się takie celulozy.

Na szczególną uwagę zasługuje celuloza otrzymana z roztworu amonjakalnego tlenku miedziowego, gdyż istnieje mniemanie, że z tego roztworu wytrąca się ona w niezmienionym pod względem chemicznym stanie, a tylko dzięki wytworzeniu się soli złożonej staje się w nim rozpuszczalna (10). Nie brak atoli i tutaj poglądu przeciwnego, twierdzącego, że można coprawda z roztworu Schweizera regenerować ilościowo celulozę, jednak zmienioną pod względem struktury w porównaniu z materjałem wyjściowym (11). Sam proces jest bardzo prosty: bawełnę rozpuszcza się w roztworze amonjakalnego tlenku miedziowego, przygotowanego najlepiej przez przepuszczanie powietrza przez roztwór amonjaku, w którym umieszczono opiłki miedzi, (12, 13) i wytrąca się celulozę albo rozcieńczonym kwasem siarkowym albo dwutlenkiem węgla. Jak widać proces jest łagodny i należy spodziewać się małych zmian własności chemicznych, jak i fizycznych celulozy wytrąconej z takiego roztworu.

---

1) Część tej pracy p. t. „Chemiczne i fizyczne własności celuloz regenerowanych" referowana była na posiedzeniu Sekcji Technologji Organicznej III Zjazdu Chemików Polskich we Lwowie w dniu 25 czerwca 1933 r. Patrz Przemysł Chem. **17**, 171, (1933).

2 Liczby w nawiasach odnoszą się do literatury podanej na końcu pracy.

Celulozy regenerowane otrzymane trzema powyższemi sposobami wytwarzane są przemysłowo, jako t. zw. jedwabie sztuczne. Fakt ten w zupełności tłómaczy zainteresowanie, jakie wzbudzają te sztuczne włókna, a wyrażające się w ogromnej liczbie prac dotyczących tego problemu. Badania te idą z jednej strony w kierunku wyświetlenia procesów fabrycznych lub uszlachetnienia samych włókien, z drugiej strony w kierunku wyjaśnienia chemicznego charakteru wytrąconych celuloz, i porównania ich z celulozą naturalną, głównie bawełną.

Tem też zagadnieniem zajmuje się niniejsza praca.

Badania nad własnościami chemicznemi i fizycznemi celuloz regenerowanych są jednak przeważnie rozrzucone w pracach, które miały inny cel; często wykonywano odnośne doświadczenia tylko w celach porównawczych, czasami nawet bez bliższego określenia, o jaką celulozę regenerowaną chodzi. Dla dalszego rozpatrywania zagadnienia konieczne jest zestawienie wszystkich danych o własnościach celuloz regenerowanch, i porównanie ich z własnościami celuloz naturalnych.

W toku procesu wytwarzania styka się celuloza z rozmaitemi odczynnikami, i ważne było stwierdzenie jak surowiec, t. zn. celuloza naturalna, i produkt, celuloza regenerowana zachowuje się wobec nich. I tak Lieser (14) znajduje, że rozpuszczalność w alkaljach jest w porównaniu z bawełną daleko większa w przypadku wytrąconego jedwabiu wiskozowego; np. w 2 *n* $NaOH$ bawełna traci 1,4%, jedwab wiskozowy 45,5%, w 2,5 *n* $NaOH$ bawełna traci 2,3%, a jedwab wiskozowy 65,6%, zaś w 3 *n* $NaOH$ bawełna traci 6,6%, a jedwab 83,9% suchej wagi. Uzupełnia te badania Paterno (15) znajdując, że rozpuszczalność rozmaitych jedwabi wiskozowych w 18% $NaOH$ waha się od 25 — 30%, a w 4% $NaOH$ wynosi około 5,9%; rozpuszczalność ich w 4% $Ba(OH)_2$ wynosi 4,7%. Podobne wyniki znajduje Hall (16) i Weltzien (17). Ługi jednakże powodują nietylko rozpuszczanie, ale również spęcznienie celulozy, i to większe u sztucznego jedwabiu, niż u bawełny, jak to wykazał Neale (18), przyczem maksymalne spęcznienie w wodorotlenku sodowym u bawełny ma miejsce w 19 procentowym roztworze, gdy jedwab miedziowy osiąga maksymum już w 10% $NaOH$. (Weltzien i zum Tobel (19). Herzog znów znajduje (20), że niema większej różnicy w rozpuszczalności bawełny i sztucznego jedwabiu w skoncentrowanych roztworach soli metali ciężkich.

Kwestję oddziaływania wody na celulozy naturalne i regenerowane omówi się w osobnym rozdziale niniejszej pracy. W kwasach, szczególnie w roztworach kwasu siarkowego, spęczenienie sztucznego jedwabiu jest mniejsze, niż w czystej wodzie (21)[3].

Charakterystyczną i bardzo ważną własnością celuloz jest ich lepkość w roztworach Schweizera (23). Znalezione dorywczo zmniejszanie się lepkości celuloz regenerowanych w porównaniu z materjałem wyjściowym należy tłómaczyć wpływem przygotowania celuloz raczej, niż samym procesem esteryfikacji czy rozpuszczania (6). Dokładnych danych w tym względzie dotąd jeszcze brak.

Sprzeczne zupełnie dane znajdujemy w sprawie diagramów rentgenowskich celuloz regenerowanych. Podczas gdy Hess i współpracownicy (10) znajdują praktyczną identyczność głównych parametrów diagramów celulozy naturalnej i regenerowanej z roztworu Schweitzera, Herzog (24) i współpracownicy wykazali, że diagramy rentgenowskie wszystkich celuloz regenerowanych różnią się w pewnym stopniu od diagramów celuloz naturalnych, co może mieć powód w tem, że cząstki rozrzucone są w jedwabiach we wszystkich kierunkach, gdy u naturalnych celuloz micele są ułożone równolegle (6).

Taki nieuporządkowany układ musi się odbić i na mechanicznych własnościach wytrąconych celuloz. Badania porównawcze Rosenzweiga (25) nad wytrzymałością włókien na zdarcie wykazały, że sztuczny jedwab posiada tylko 1/57 wytrzymałości lnu, a 1/129 takiejże wytrzymałości bawełny. Podobnie odporność na działanie atmosferyczne jest mniejsza w przypadku sztucznego jedwabiu, niż bawełny, jak to wykazały doświadczenia Sommera (26). Nieoczekiwane spostrzeżenie zrobił Waentig (27), mianowicie, że sztuczny jedwab jest bardziej odporny na działanie światła krótkofalowego, niż bawełna. Z pośród różnych gatunków sztucznego jedwabiu jedwab wiskozowy jest bardziej odporny na działanie światła słonecznego i ciepła, niż jedwab miedziowy (28) i również w praniu jest odporniejszy od tegoż jedwabiu (29).

Odporność na działanie światła i ciepła wypływa z własności chemicznych. Szereg prac zajmuje się zagadnieniem własności chemicznych celuloz regenerowanych. I tutaj znajdujemy sprzeczne ze sobą poglądy. Np. Hazard (30) w oparciu o badania Weltziena (17) i Hessa (31) uważa jedwab sztuczny za chemicznie identyczny z celulozą naturalną z drewna lub bawełny, gdyż daje te same co bawełna wartości skręcania płaszczyzny polaryzacji w roztworze amonjakalnego tlenku miedziowego, oraz identyczne jak bawełna trójmetylopochodne. Jednak już Fraenkel i Friedlaender (32), zaobserwowali, że zawartość węgla w jedwabiu wiskozowym

[3]) Szczegółowe doświadczenia o wpływie drobnych ilości kwasów na sztuczny jedwab wykonali Krais i Geier (22).

wynosząca 43,3% odpowiada raczej wzorowi $4C_6H_{10}O_5 . H_2O$, podczas gdy w bawełnie mamy 44,4%, co odpowiada ściśle wzorowi $C_6H_{10}O_5$. W późniejszej pracy jednak Ost, Westhoff i Gessner (33) właśnie dla jedwabiu wiskozowego znaleźli zawartość węgla taką samą, jak w bawełnie. Znów Knoevenagel i Busch (34) oznaczając liczbę miedzi i liczbę zhydrolizowania bawełny i szeregu sztucznych jedwabi znajdują wyraźną różnicę między obu rodzajami celuloz, gdyż liczby te wskazują na odbudowanie cząsteczek celulozy u sztucznego jedwabiu. Podobnie znalazł Karrer i współpracownicy (35) różnice w zachowaniu się chemicznem celuloz regenerowanych (miedziowych i wiskozowych), a mianowicie że te celulozy w silniejszym stopniu są rozkładane (do 99,56%) na glukozę przez sok trzustkowy ślimaka-winniczka (*Helix pomatia*), podczas gdy maksymalny rozkład celuloz naturalnych dochodzi do 30%. Badania porównawcze, w których ujednostajniono warunki rozkładu dla rozmaitych celuloz dały dla bawełny rozkład 2,1%, dla papieru sączkowego 7,1%, dla jedwabiu Chardonneta 7,8%, dla miedziowego 18,3%, wreszcie dla wiskozowego 33,1%.

Z powyższego zestawienia wynika jasno, że pogląd na charakter chemiczny celuloz regenerowanych bynajmniej nie jest ustalony. Sprzeczności są prawdopodobnie pozorne i powstały stąd, że różni autorowie pracowali z różnemi preparatami, bardzo często nawet bez bliższego oznaczenia pochodzenia badanych celuloz, a ogólnie jest znane, że nietylko sposób przetwarzania, a też „historja" surowca, a więc traktowanie przygotowawcze naturalnych celuloz przed samym procesem wytwarzania jedwabiu wpływa decydująco na własności otrzymanego produktu.

W niniejszej pracy chodziło o uchwycenie różnic celuloz naturalnych i regenerowanych przez poddanie ich systematycznej analizie chemicznej, jak to zwykle przeprowadza się w badaniach nad drewnem czy masami celulozowemi używanemi w przemyśle papierniczym. Takiej wyczerpującej analizy było brak[4]) a sądzono że systematyczne oznaczenie poszczególnych składników chemicznych może rzucić pewne światło na charakter chemiczny regenerowanych celuloz, dając informacje o losie choćby np. pentozanów, które w masie celulozowej drzewnej są zawarte w dużej ilości, a w jedwabiu wiskozowym nikt ich dotąd nie oznaczał.

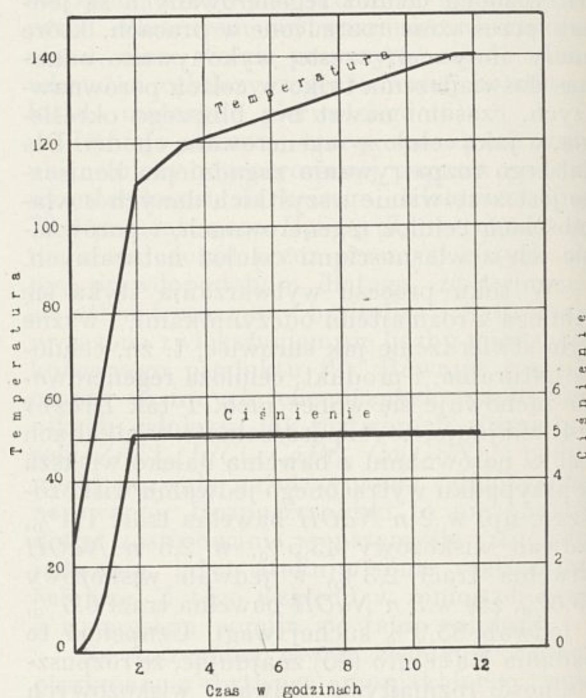
II. Część doświadczalna.

Zanalizowano systematycznie następujące preparaty:

1) Handlową watę opatrunkową (otrzymaną z bawełny) firmy Czechowice, zakupioną w jednej z aptek Poznańskich. Tego jak i wszystkich następnych preparatów użyto w stanie podsuszonym[5]).

2) Celulozę Crossa i Bevana przygotowaną w laboratorjum z opiłek brzozowych (z brzozy białej, prawdopodobnie *Betula papyrifera*, Marshall), które zawierały tej celulozy 60,92% swej suchej masy.

3) Masę siarczynową z tej samej brzozy, niebieloną, otrzymaną w skali półfabrycznej w warniku stojącym o pojemności około 23 *kg* masy, ogrzewanym parą pośrednią i bezpośrednią[6]). Warunki tego gotowania podano w tablicy I.



Rycina 1.
Warunki otrzymania masy celulozowej metodą siarczynową.

Warunki ciśnienia i temperatury podczas tego gotowania przedstawia rycina 1.

Wiórki, z których przygotowano masę siarczynową, starte na opiłki wykazały skład chemiczny w procentach suchej masy: zawartość wilgoci 10,31; popiołu 0,28; substancyj rozpuszczalnych: w wodzie zimnej 1,47; w wodzie gorącej 2,01; w 1% *NaOH* 19,71; w eterze 0,81; w benzenie-alkoholu 4,10; ligniny 20,57; celulozy Crossa i Bevana 60,93; pentozanów (całkowita) 24,68; metoksylu

[4]) W toku badań ukazała się praca dotycząca tego zagadnienia, którą rozpatrzy się podczas dyskusji wyników obecnych badań.

[5]) Dla skrótu nazwano materjał suszony na powietrzu „podsuszonym", zaś materjał zupełnie wysuszony w suszarce przy 105°, a więc praktycznie bezwodny „suchym".

[6]) Szczegółowy opis tego warnika doświadczalnego z szkicami można znaleźć w biuletynie Ministerstwa Rolnictwa Stanów Zjednoczonych Nr. 1485. (36)

TABLICA I.

Warunki gotowania brzozy białej w warniku doświadczalnym. Data gotowania 30.7.1930; Nr. got. 3432-1; miejsce: Forest Products Laboratory.

Ciężar wiórków podsuszonych	40,19 *kg*
„ „ suchych	34,34 „
„ wody w wiórkach	5,85 „
Zawartość całkowitego SO_2 w ługu	6,35 %
„ związanego SO_2 „ „	1,38 %
Ilość ługu	208 *l*
Na 100 *kg* wiórków suchych	606 „
Całkowita wydajność wilgotnej masy	51,55 *kg*
„ „ suchej masy	15,43 „
Na 100 *kg* wiórków suchych otrzymano masy celul.	44,93 „

(całkowita) 6,15; kwasu octowego oznaczonego przez hydrolizę 2,34%.

4) Dalszym materjałem badanym była masa siarczynowa z brzozy, otrzymana w tym samym procesie jak nr. 3, jednakże po przygotowaniu bielona w młynku kulkowym 18% roztworem chlorku bielącego, zawierającego 35% wolnego chloru[7]).

5) Jedwab wiskozowy, dostarczony łaskawie przez Tomaszowską Fabrykę Sztucznego Jedwabiu w Tomaszowie Mazowieckim. Jedwab ten według danych fabryki był emulgowany emulsją z oliwy, preparowany z celulozy drzewnej siarczynowej, i niebielony. Lepkość celulozy drzewnej oznaczona w amonjakalnym roztworze tlenku miedziowego według Osta (37) w powietrzu wynosiła 10 — 15^0, (w porównaniu do wody = 1), liczba miedziowa (metodą Hägglunda (38)) 1,6 — 1,9.

6) Jedwab kolodjonowy, dostarczony łaskawie przez Tomaszowską Fabrykę Sztucznego Jedwabiu, był niebielony. Surowcem jego były lintersy, lepkość ich (jak wyżej) 25—50^0 (przeważnie w granicach 30—35^0), liczba miedziowa 0,20 — 0,70 (przeważnie 0,30 — 0,50).

7) Jedwab miedziowy, dostarczony łaskawie przez firmę J. P. Bemberg, Aktien Geselschaft, Barmen-Rittershausen. Jedwab ten preparowany z lintersów, jest niebielony i nie wymaga bielenia, gdyż odrazu jest zupełnie biały. Innych danych surowca niema[8]).

Materjały powyższe poddano szczegółowej analizie chemicznej, a mianowicie oznaczono w nich wilgoć przez wysuszenie w 105^0 przez 12 *godz*, popiół przez spalenie w temperaturze czerwonego żaru, substancje rozpuszczalne w zimnej i gorącej wodzie, w 1% roztworze *NaOH*, w mieszaninie benzenu i alkoholu (2 : 1), w eterze, celulozę Crossa i Bevana (tylko w preparatach 3 i 4), alfa, beta i gamma celulozę, ligninę, metoksyl (w preparatach 3 i 4), pentozany, kwas octowy przez hydrolizę, liczbę zhydrolizowania oraz liczbę miedzi. Analizy, z wyjątkiem oznaczenia liczby miedzi, wykonano według metod stosowanych amerykańskiem Laboratorjum Przetworów Leśnych a zestawionych przez Braya i autora (39). Dla oznaczenia liczby miedzi zastosowano zmodyfikowaną metodę Barthélémy'ego (40), ponieważ okazało się, że przy zwykle dla celuloz naturalnych stosowanej metodzie Stauda i Gray'a (41) jedwab kolodjonowy mimo mycia wodą gorącą uporczywie zatrzymywał sól miedziową, co spowodowało nadmiernie wysokie a niestałe, bo zależne od mycia, liczby miedzi. Metoda Barthélemy'ego, w której dla usunięcia adsorbowanej soli miedziowej stosuje się mycie celulozy 10%-owym roztworem soli Seignette'a, dała zadowalające rezultaty i z tego względu oznaczano nią liczbę miedzi w celulozach regenerowanych, a dla porównania i w reszcie preparatów.

Wyniki analizy jedwabiu kolodjonowego i miedziowego oraz ich odpowiednika naturalnego, waty, podano w tablicy II.

Wyniki analizy chemicznej waty są w dostatecznej zgodności z danemi otrzymanemi przez Mahooda i Cable'a (42). Cechuje ją wysoka zawartość alfa celulozy, mała liczba miedzi oraz odporność na działanie 15% kwasu siarkowego (stosunkowo mała liczba Hawley-Flecka). Wbrew oczekiwaniu spotykamy pewną ilość materjału niecelulozowego, oznaczonego 72% kwasem siarkowym jako lignina; być może jest to t. zw. „sztuczna lignina", otrzymana w innych warunkach przez Hawley'a i Wiertelaka (43) i Hawley'a i Harrisa (44). W celulozach regenerowanych otrzymanych z bawełny zawartość alfa celulozy, jest kolejno mniejsza u jedwabiu miedziowego i kolodjonowego, a beta celulozy odpowiednio wysoka. Zawartość gamma celulozy u wszystkich tych materjałów jest mała. Liczby te wskazują na wyraźne odbudowanie chemiczne celuloz regenerowanych, większe u jedwabiu kolodjonowego. Ten sam fakt wynika z wysokiej liczby miedzi u jedwabiu kolodjonowego, oraz z liczb Hawley'a i Flecka, wyrażających odporność na działanie 15% kwasu siarkowego, i z rozpuszczalności w 1% ługu sodowym. I tu najmniej odporny jest jedwab Chardonneta. Podczas gdy wymienione własności świadczyć mogą o chemicznej odbudowie samej celulozy, zawartość popiołu jak i substancyj rozpuszczalnych w rozmaitych rozpuszczalnikach dowodzi obecności

[7]) Preparaty 3 i 4 przygotowano w Laboratorjum Przetworów Leśnych (Forest Products Laboratory) przy wydatnej pomocy pana G. H. Chidestera, któremu na tem miejscu serdeczne składam podziękowanie za współpracę, a Dyrekcji Laboratorjum za użyczenie urządzeń i materjałów użytych w doświadczeniu.

[8]) Powyższym firmom, a mianowicie Tomaszowskiej Fabryce Sztucznego Jedwabiu w Tomaszowie Mazowieckim, i J. P. Bemberg, Aktien Gesellschaft w Barmen — Rittershausen dziękuję najuprzejmiej za bezinteresowne dostarczenie próbek jedwabiu.

TABLICA II.

Skład chemiczny waty, jedwabiu kolodjonowego i miedziowego.

Wszystkie dane wyrażone są w procentach suchej masy badanej substancji.

	Wata			Jedwab kolodjonowy			Jedwab miedziowy		
	I dośw.	II dośw.	Średnia	I dośw.	II dośw.	Średnia	I dośw.	II dośw.	Średnia
Wilgoć (przez suszenie)	6,57	6,58	6,58	11,81	11,78	11,79	9,85	9,81	9,83
Popiół	0,12	0,12	0,12	0,24	0,24	0,24	0,17	0,17	0,17
Substancje rozpuszczalne:									
w wodzie zimnej.	0,49	0,29	0,39	0,12	0,06	0,09	0,45	0,46	0,46
w wodzie gorącej	+0,24	+0,23	+0,23 [1]	+0,46	+0,41	+0,44	+0,58	+0,60	+0,59
w 1% *NaOH*.	1,78	1,88	1,83	6,88	7,00	6,94	1,49	1,37	1,43
w eterze	0,56	0,51	0,54	0,19	0,18	0,19	0,11	0,15	0,13
w benzenie-alkoholu (2 : 1)	+0,91	+0,83	+0,87	+1,20	+1,04	+1,12	+1,49	+1,31	+1,40
Lignina	0,46	0,39	0,43	0	0	0	0	0	0
Alfa celuloza	98,49	98,40	98,45	76,23	75,86	76,05	81,40	81,92	81,66
Beta celuloza	1,59	1,31	1,45	23,71	23,96	23,84	17,09	17,84	17,47
Gamma celuloza (przez różnicę)			0,10			0,11			0,87
Pentozany	1,48	1,43	1,45	1,52	1,30	1,41	1,23	1,32	1,28
Kwas octowy (przez hydrolizę)	0	0	0	0,03	0,04	0,03	0,02	0,01	0,02
Liczba zhydrolizowania Hawley-Flecka . .	4,03	4,07	4,05	22,10	21,77	21,93	12,36	12,46	12,41
Liczba miedzi	0,92	0,96	0,94	3,41	3,53	3,47	0,51	0,44	0,48

[1]) Liczby oznaczone przez + wyrażają procentowy przyrost na wadze danego materjału.

substancyj obcych, pochodzących bądź z surowca, bądź wprowadzonych w procesie wytwarzania jedwabiu. Zawartość popiołu w jedwabiach z bawełny i wacie jest mała, tak samo substancyj rozpuszczalnych w zimnej wodzie i eterze.

W tablicy III zestawiono wyniki analizy chemicznej materjałów celulozowych z drewna, oraz jedwabiu wiskozowego.

W odróżnieniu od bawełny wszystkie masy otrzymane z drewna są chemicznie mniej jednorodne, co wyraża się przedewszystkiem dużą zawartością pentozanów (największa u celulozy Crossa i Bevana, i stopniowo mniejsza u masy niebielonej i bielonej). Nawet jedwab wiskozowy, wytworzony z masy drzewnej z drewna iglastego, a więc zawierającej pentozanów około 5,53% (42) zawiera jeszcze dużą ich część, bo około 33%. O niejednolitości mas drzewnych świadczy dalej wysoka rozpuszczalność w 1% ługu sodowym, duża zawartość ligniny, niski procent alfa-celulozy oraz wysokie liczby zhydrolizowania 15% kwasem siarkowym. Bielenie wpływa naogół na polepszenie masy drzewnej.

Analizowane tu masy drzewne pochodzą z drewna liściastego, co jest widoczne choćby w wysokiej zawartości pentozanów np. 24,37% w celulozie Crossa i Bevana. Porównanie masy bielonej brzozowej z takąż masą świerkową według analizy Mahooda i Cablea (42) wskazywałoby na to że i masy otrzymane z drzew liściastych mogłyby się nadawać do produkcji sztucznego jedwabiu. Masy siarczynowe dla przemysłu sztucznego jedwabiu ocenia się między innemi i na podstawie zawartości alfa-celulozy. Podczas gdy masa świerkowa zawiera 83,25%, bielona masa brzozowa wykazuje 82,2% alfa-celulozy, a i zawartość pentozanów u świerkowej masy jest mało mniejsza (5,5% w porównaniu do 7,5% u masy brzozowej). Za masą brzozową przemawia i fakt większej odporności na działanie 1% *NaOH* (rozpuszczalność 13,9% wobec 18,3% u masy świerkowej).

Jedwab wiskozowy wykazuje zmniejszoną zawartość alfa-celulozy, nawet wobec masy świerkowej. Tak samo 15% kwas siarkowy silnie atakuje ten jedwab. Liczba miedzi jest mniejsza, niż u masy siarczynowej lub u celulozy Crossa i Bevana. Zawartość popiołu jest również mniejsza niż u odpowiednich mas siarczynowych, prawdopodobnie dzięki temu, że większa część popiołu tych mas jest rozpuszczalna w wodzie i wodnych roztworach. W odpowiedniem doświadczeniu okazało się, że w masie siarczynowej niebielonej na 0,98% popiołu całkowitego 0,56% rozpuszcza się w wodzie zimnej, a 0,63% w wodzie gorącej.

Oznaczając substancje rozpuszczalne w gorącej wodzie zauważono, że waga badanych próbek zamiast zmniejszyć, powiększyła się po wysuszeniu u tych preparatów, które mało wykazują substancyj rozpuszczalnych. Ponieważ z toku analizy wynika, że po odsączeniu wody wilgotną próbkę suszy się w suszarce w 105°, istniało podejrzenie, że

TABLICA III.
Skład chemiczny celuloz drzewnych i jedwabiu wiskozowego.
Wszystkie dane wyrażone są w procentach suchej masy badanej substancji.

	Masa siarczynowa niebielona			Masa siarczynowa bielona			Celuloza Crossa i Bevana			Jedwab wiskozowy		
	I dośw.	II dośw.	Średnia	I dośw.	II dośw.	Średnia	I dośw.	II dośw.	Średnia	I dośw.	II dośw.	Średnia
Wilgoć (przez suszenie)	8,72	8,75	8,74	10,55	10,55	10,55	11,68	11,73	11,70	11,08	11,08	11,08
Popiół	0,97	0,98	0,98	0,94	0,94	0,94	0,75	0,74	0,74	0,34	—	0,34
Substancje rozpuszczalne:												
w wodzie zimnej	1,24	1,20	1,22	—	—	—	1,07	1,09	1,08	0,02	0,02	0,02
w wodzie gorącej	1,43	1,34	1,39	—	—	—	2,31	2,44	2,38	0,72	0,72	0,72
w 1% *NaOH*	14,20	13,87	14,03	13,81	13,95	13,88	11,35	10,57	10,96	3,41	3,68	3,54
w eterze	2,28	2,43	2,36	—	—	—	0,25	0,20	0,22	1,19	1,18	1,19
w benzenie-alkoholu (2 : 1)	4,00	4,17	4,09	+ 0,75	+ 0,58	+ 0,67 [1]	+ 1,93	+ 2,09	+ 2,01	+ 1,45	+ 1,20	+ 1,32
Lignina	2,44	2,63	2,54	1,31	—	1,31	1,76	2,08	1,92	0	0	0
Metoksyl	0,36	0,44	0,40	0,20	0,22	0,21	—	—	—	—	—	—
Celuloza Crossa i Bevana	94,15	94,24	94,20	98,19	98,64	98,42	100,00	100,00	100,00	—	—	—
Alfa celuloza [2]	83,33	83,78	83,56	82,09	82,29	82,19	71,78	71,83	71,81	77,73	78,25	77,99
Beta celuloza	8,51	8,68	8,59	11,42	—	11,42	26,68 (beta + gamma)	26,63 (beta + gamma)	26,65 [3] (beta + gamma)	18,90	19,33	19,12
Gamma celuloza (przez różnicę)			5,83			5,34						2,89
Pentozany	8,71	8,57	8,64	7,51	7,56	7,53	24,38	24,35	24,37	1,90	1,72	1,82
Kwas octowy (przez hydrolizę)	0,24	0,19	0,22	—	—	—	0,35	0,36	0,36	0,06	0,04	0,05
Liczba zhydrolizowania Hawley-Flecka	11,92	11,81	11,87	—	—	—	20,71	20,99	20,85	13,84	13,03	13,52
Liczba miedzi	3,70	3,76	3,73	—	—	—	2,84	2,78	2,81	1,04	1,12	1,08

1) Wartości oznaczone znakiem + wyrażają przyrost procentowy na wadze danego materjału.
2) Po odjęciu nierozpuszczalnej ligniny.
3) Przez różnicę. Nie dało się osobno oznaczyć beta i gamma celulozy, gdyż wytrącona z roztworu beta celuloza przedstawiała śluzowatą substancję, która uporczywie zatykała pory wszelkich sączków, co uniemożliwiało jej wymycie.

podczas tego suszenia następuje częściowe utlenianie celulozy, a zatem zwiększanie się ciężaru próbki. Odpowiednie doświadczenia wykazały, że w przypadku bawełny, gdy wysuszone do stałej wagi próbki zadano wodą (200 % na wagę próbki) i suszono przez 24 godziny, przyrost ich na wadze wynosił średnio 0,21 %, w identycznem doświadczeniu z jedwabiem kolodjonowym przyrost średni wynosił 0,56 %, z jedwabiem wiskozowym 0,47 %, a z jedwabiem miedziowym 0,53 %. Działanie wysokiej temperatury wobec wilgoci jest zatem powodem zmian chemicznych, które mają miejsce w celulozie, i które powodują wzrost ciężaru próbki. Ten przyrost może być w zupełności maskowany stratami na wadze powstałemi naskutek wymycia substancyj rozpuszczalnych w wodzie gorącej, jak to ma miejsce w przypadku wszystkich mas drzewnych i jedwabiu wiskozowego.

Podobny przyrost na wadze zauważono w przypadku prawie wszystkich próbek ekstrahowanych mieszaniną benzenu i alkoholu, z wyjątkiem próbek masy siarczynowej niebielonej, gdzie spadek na wadze wynosi średnio 4,09 %. Prawdopodobnie nastąpiła tu adsorbcja jednego ze składników tego rozpuszczalnika, to znaczy alkoholu. Przypuszczać należy, że adsorbcja ta ma miejsce we wszystkich przypadkach, a uchodzi obserwacji z powodu spadku wagi próbek naskutek wyekstrahowania większych ilości rozpuszczalnych substancyj. Podobną adsorbcję zaobserwowali niezależnie i równocześnie R. T. Mease (45) i J. Booth (46) z angielskiego instytutu badań nad drewnem (Forest Products Research Laboratory w Princes Risborough, Bucks). Osobne badania nad tem spostrzeżeniem zostaną wkrótce opublikowane.

We wszystkich sztucznych jedwabiach znaleziono stosunkowo małą zawartość alfa celulozy, mianowicie od 76,05 do 81,66 %, mimo że, jedwab kolodjonowy i miedziowy wytworzono z bawełny o wysokim procencie alfa celulozy, a surowiec na jedwab wiskozowy przed działaniem nań dwusiarczkiem węgla jest merceryzowany 17,5 % roztworem *NaOH*, przedstawia zatem w ostatniej chwili czystą alfa celulozę. Zmniejszenie się ilości

alfa celulozy możnaby wytłómaczyć działaniem procesów rozpuszczających i wytrącających celulozy, chyba że wogóle alfa celuloza przy kilkakrotnym merceryzowaniu ulega odbudowie i rozpuszcza się. Lottermoser i Radestock (47) twierdzą w swej pracy nad merceryzacją technicznych mas celulozowych, że „kilkakrotne merceryzowanie w temperaturze 20° nie powoduje zaatakowania ani rozpuszczanie alfa celulozy przez ług, ani też stosunek ilościowy ługu do celulozy nie wpływa na tę rozpuszczalność". Powtórzono badania Lottermosera i Radestocka, chcąc się przekonać, czy istotnie kilkakrotna merceryzacja nie powoduje rozkładu alfa celulozy.

W t 20° zadano w sposób zwykły próbkę bawełny 17,5% $NaOH$, sączono i myto, oznaczając jej zawartość alfa celulozy przez wysuszenie i zważenie, poczem powtórzono tę manipulację drugi i trzeci raz. Otrzymano następujące wyniki:

po 1 działaniu	17,5% $NaOH$	98,45%	alfa celulozy
„ 2 działaniach	17,5% „	97,76%	„ „
„ 3 „	17,5% „	94,22%	„ „

Identyczne doświadczenie z jedwabiem wiskozowym dało nawet jaskrawsze wartości; otrzymano mianowicie:

po 1 działaniu	17,5% $NaOH$	77,73%	alfa celulozy
„ 2 działaniach	17,5% „	58,26%	„ „
„ 3 „	17,5% „	50,37%	„ „
„ 4 „	17,5% „	43,03%	„ „

Z powyższych doświadczeń wynika, że w opisanych warunkach postępowania, tak w wacie jak i jedwabiu wiskozowym zawartość alfa celulozy zmniejsza się przy każdem następnem merceryzowaniu wyraźnie, a u jedwabiu wiskozowego silnie.

Chcąc lepiej przedstawić różnice trzech typów sztucznego jedwabiu zestawiono w tablicy IV zawartość tych tylko składników, których ilość u poszczególnych typów różni się wybitnie. Dla porównania podano również odpowiednie wartości dla waty i dla masy siarczynowej świerkowej, ostatnie według danych Mahooda i Cable'a (42).

Wyniki podane w tablicy IV wykazują, że jedwab kolodjonowy przedstawia najbardziej chemicznie zmienioną celulozę tak w porównaniu z watą, jak i z resztą jedwabi sztucznych, za czem przemawia najmniejsza zawartość alfa celulozy, a największa beta celulozy, największa rozpuszczalność w 1% $NaOH$ i 15% H_2SO_4, wreszcie najwyższa liczba miedzi. Typem pośrednim jest jedwab wiskozowy; i tutaj nastąpiło pewne odbudowanie, objawiające się głównie w zmianach alfa, beta i gamma celulozy. Zawartość pentozanów jak i ciał rozpuszczalnych w 1% $NaOH$ zmniejszyła się dzięki działaniu ługu merceryzującego i dwusiarczku węgla i następnemu strącaniu. Jedwab miedziowy z pośród trzech badanych typów jest najbardziej odpornym sztucznym jedwabiem, szczególnie na działanie rozcieńczonych alkalij, i to bardziej nawet niż wata. Również 15% kwas siarkowy stosunkowo najsłabiej atakuje ten jedwab. Otrzymane wyniki dają się porównać z badaniami Ridge'a, Parsonsa i Cornera (48). Otrzymali oni identyczne wyniki z podanemi w niniejszej pracy w przypadku liczby miedzi, popiołu oraz rozpuszczalności w 1% $NaOH$ jedwabiu wiskozowego. Rozpuszczalność w 1% $NaOH$ jedwabiu miedziowego i kolodjonowego w ich badaniach była większa, mianowicie 6 — 8% i 19%. Być może preparat badany był innego pochodzenia. Innych składników chemicznych podanych w niniejszej pracy nie oznaczali. Również skąpe dane o zawartości popiołu i liczbie miedzi sztucznych jedwabi, otrzymane przez Wahla i Rollanda (49) są naogół w zgodności z otrzymanemi w niniejszej pracy.

TABLICA IV.

Charakterystyczne składniki chemiczne trzech typów sztucznego jedwabiu, waty i masy siarczynowej świerkowej bielonej. Wszystkie dane wyrażone w procentach suchej masy preparatu.

	Wata	Jedwab kolodjonowy	Jedwab miedziowy	Jedwab wiskozowy	Masa świerkowa¹)
Popiół	0,12	0,24	0,17	0,34	0,91
Substancje rozpuszczalne w 1% $NaOH$	1,83	6,94	1,43	3,54	18,27
Alfa celuloza	98,45	76,05	81,66	77,99	83,25
Beta celuloza	1,45	23,84	17,47	19,12	7,93
Gamma celuloza	0,10	0,11	0,87	2,89	8,82
Pentozany	1,45	1,41	1,28	1,82	5,53
Liczba zhydrolizowania	4,05	21,93	12,41	13,52	—
Liczba miedzi	0,94	3,47	0,48	1,08	3,83²)

¹) Według danych Mahooda i Cable'a (42).
²) Liczbę miedzi oznaczono tu inną metodą.

III. Higroskopijność celuloz naturalnych i regenerowanych.

Podczas analizy chemicznej oznaczono, jak widać w tablicy II i III, zawartość wilgoci poszczególnych celuloz i otrzymano różniące się bardzo wartości, mimo że wszystkie materjały przechowywane były mniejwięcej w podobnych warunkach w laboratorjum. Stan ten nasunął myśl, aby uchwycić ilościowo zawartość wilgoci poszczególnych celuloz w ściśle określonych warunkach temperatury i względnej wilgotności powietrza.

Kwestja higroskopijności badana była wielokrotnie i bardzo wyczerpująco, jeśli chodzi o celulozy naturalne, bawełnę i masy celulozowe drzewne. W przypadku celuloz regenerowanych badania starsze są tylko jakościowe, a w nowszych pracach dane dokładniejsze, bardzo niekompletne, i często nie odpowiadające polskim warunkom atmosferycznym, znajdziemy u Biltza (50), Wilsona i Fuwy (51), Meunier i Guyota (52) i wreszcie u Shepparda i Newsome'a (53). Gdy obecne doświadczenia były już w pełnym toku, ukazały się jeszcze dwie prace o higroskopijności celuloz regenerowanych, mianowicie Oguri'ego (54) i Urquharta i Eckersalla (55).

Na podstawie przytoczonych powyżej prac wiadomo, że celulozy regenerowane dają krzywe wilgotności w zależności od względnej wilgotności powietrza podobne do krzywych bawełny lub merceryzowanej bawełny i wykazują podobną histerezę. Wartości absolutne jednakże są wyższe nawet, niż u bawełny merceryzowanej. Rezultaty otrzymane wskazują pozatem że z pośród wszystkich sztucznych jedwabi najwyższą higroskopijnością odznacza się jedwab kolodjonowy. Jak zobaczymy, wyniki niniejszych doświadczeń pokrywają się w zupełności z danemi Urquharta i Eckersalla, a otrzymane inną metodą stanowią uzupełnienie i potwierdzenie powyższych spostrzeżeń. Po raz pierwszy, o ile wiadomo, porównywano w niniejszych doświadczeniach celulozę Crossa i Bevana.

Jako materjał badawczy służyły te same preparaty celulozowe, co w badaniach chemicznych.

Metodycznie można badać higroskopijność materjałów bądź metodą wagi spiralnej kwarcowej Mc Bain-Bakra, opisanej szczegółowo przez Shepparda i Newsome'a (53), którą stosują również Urquhart i Eckersall, bądź starszą metodą wagową, którą opisali i stosowali Wilson i Fuwa (51) lub wreszcie metodę Obermillera (56). Wybrano metodę ostatnią. W zamkniętem naczyniu (eksykatorze) wytworzono znaną prężność pary przez umieszczenie w dolnej jego części stałej substancji lub nasyconego roztworu odpowiedniej soli, w którym znajdowały się jeszcze kryształy tej soli. Przygotowano w ten sposób serję naczyń o następujących prężnościach pary wodnej;

Substancja na dnie naczynia	Prężność pary p/P
$CaCl_2$ (odwodnione)	0,025
KOH (stopione)	0,075
$CaCl_2 . 6aq$ (roztwór nasycony)	0,35
$K_2CO_3 . 2aq$ (roztwór nasycony) . . .	0,44
$Ca(NO_3)_2 . 4aq$ (roztwór nasycony) . .	0,55
NH_4NO_3 (roztwór nasycony)	0,65
$NaCl$ (roztwór nasycony)	0,75
$(NH_4)_2SO_4$ (roztwór nasycony)	0,82
KCl (roztwór nasycony)	0,86

Do tak przygotowanych eksykatorów wstawiono odważone w naczyńkach z doszlifowanem wieczkiem próbki celuloz, których suchą masę otrzymano przez zupełne ich wysuszenie nad pięciotlenkiem fosforu w temperaturze 50° [9]), i odstawiono aż do ustalenia się równowagi. Temperatura pokoju w częstych pomiarach wykazała poziom $20 \pm 1°$. Pomiary rozpoczęto w maju, a ukończono w połowie września. W ciągu tego czasu próbki ważono kilkakrotnie, aby ustalić przebieg zmian wilgotności w czasie i stan osiągnięcia równowagi. W ten sposób otrzymano wyniki przedstawione w tablicy V, w której p/P wyraża względną prężność pary wodnej, a x/m ilość g wody adsorbowanej na 1 g substancji badanej. Liczby te, pomnożone przez 100 dają względną wilgotność powietrza w procentach, i procentową zawartość wilgoci w próbkach. Z wyjątkiem wszystkich wartości dla $p/P = 100$, których tablica nie podaje, otrzymano w dwóch następujących po sobie ważeniach identyczne wyniki, oznaczające, że równowaga się ustaliła.

Wyniki podane w tablicy V przedstawiono graficznie na rycinie 2.

Wyniki przedstawiają się jako krzywe adsorbcyjne o znanym kształcie litery S, którym brak zakończenia ku $p/P = 1,00$. Porównując krzywe te z danemi Urquharta i Eckersalla znajdujemy, że wszystkie wyniki niniejszych badań są nieco wyższe, co tłomaczy się wpływem niższej temperatury. (Porównaj: A. R. Urquhart i A. M. Williams, Wpływ temperatury na adsorbcję wody (57), natomiast dane dla jedwabiu miedziowego Shepparda i Newsome'a są wyższe, mimo że doświadczenia ich przeprowadzono w 30°. Być może mamy tu wpływ materjału do zanotowania. Porównując krzywe adsorbcyjne między sobą, znajdujemy, że najbardziej higroskopijną substancją w całym obszarze prężności par jest jedwab kolodjonowy. Jedwab wiskozowy i miedziowy są prawie jedna-

[9]) Nie suszono celuloz w 105° jak to zwykle się przeprowadza, gdyż doświadczenia Meunier i Guyota (52) wyraźnie dowiodły, że suszenie sztucznego jedwabiu obniża jego higroskopijność.

TABLICA V.
Adsorbcja wody przez celulozy naturalne i regenerowane w t 20 $\pm$ 1°.

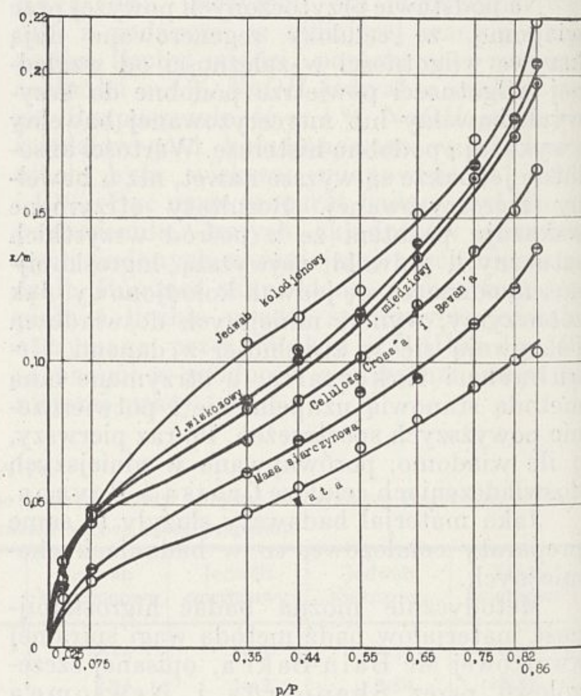
p/P	x/m					
	Wata	Masa siarczynowa niebielona	Celuloza Crossa i Bevana	Jedwab kolodjonowy	Jedwab wiskozowy	Jedwab miedziowy
0,025	0,017	0,017	0,030	0,024	0,021	0,022
0,075	0,023	0,027	0,046	0,047	0,045	0,043
0,35	0,047	0,061	0,072	0,106	0,086	0,083
0,44	0,056	0,072	0,086	0,115	0,100	0,104
0,55	0,070	0,089	0,101	0,124	0,117	0,115
0,65	0,080	0,094	0,120	0,151	0,141	0,136
0,75	0,091	0,113	0,139	0,177	0,168	0,164
0,82	0,100	9,125	0,152	0,193	0,184	0,178
0,86	0,103	0,139	0,167	0,218	0,204	0,197

kowo higroskopijne, i mniej, niż jedwab kolodjonowy. Fakt ten potwierdza badania Urquharta i Eckersalla, a zaprzecza, o ile można wnioskować z krótkiej notatki w Chemical Abstracts (54), doświadczeniom Oguriego.

Z pośród celuloz naturalnych najmniej higroskopijna jest wata, nieco więcej masa siarczynowa niebielona. Odrębną krzywą adsorcyjną wykazuje celuloza Crossa i Bevana. Higroskopijność tej celulozy w niskich prężnościach pary jest nawet większa niż u celuloz regenerowanych,a dopiero od $p/P = 0{,}35$ wzwyż krzywa przebiega poniżej krzywych dla sztucznych jedwabi. Być może wysoka zawartość pentozanów czyni tę celulozę tak higroskopijną.

Zaobserwowane fakty mają duże znaczenie praktyczne. Wiadomo, że własności mechaniczne zmniejszają się zależnie od zawartości wilgoci, szczególnie u sztucznego jedwabiu (58). Proponowano już kilkakrotnie, aby ustalić warunki, w których te badania należy przeprowadzać, tak by mogły być w różnych pracowniach porównywane. Normy międzynarodowe wprowadzone dla przemysłu włókienniczego na Kongresie w Turynie w r. 1874 przepisują wilgotność względną powietrza 65% i są prawdopodobnie oparte na średniej wilgotności względnej krajów południowych. Takie same normy dla sztucznego jedwabiu proponują Berl i Staudinger (59), a Viviani (58) proponuje nawet 60%. Jak słusznie jednak zauważył Schaposchnikoff (60), nie wszędzie taka niska względna wilgotność powietrza odpowiada warunkom, w którym dany jedwab jest w użyciu, i normy oparte na niej mogą stwarzać pozory, że jedwab jest lepszego gatunku; pozatem aparatura potrzebna do stwarzania sztucznie niższej wilgotności powietrza jest dla handlowych laboratorjów zbyt skomplikowana. Z tego też względu uważa on normy międzynarodowe za szkodliwe. Jeszcze trudniejsze warunki proponuje Böhler (61), bo wybranie takiej temperatury i prężności pary, aby jedwab zawierał 8% wilgoci. Na podstawie niniejszej pracy trudność takiego postępowania jest oczywista, bo taki warunek wymagałby dla każdego typu jedwabiu innej wilgotności względnej powietrza.

Higroskopijność sztucznego jedwabiu powoduje dalej zmiany w ciężarze. I ponieważ w handlu transakcje dokonywane są li tylko



Rycina 2.
Krzywe adsorbcji wody przez różne preparaty celulozowe.

na podstawie wagi, nie może być bynajmniej rzeczą obojętną, w jakim stanie wilgotności towar się kupuje, tem więcej, że różne produkty mogą wykazywać różną wilgotność. Krzywe ryciny 2 wyraźnie wskazują, że stosowanie dla jedwabiu norm bawełny jest ze

szkodą dla kupującego, gdyż przy tej samej wilgotności powietrza bawełna prawie o połowę mniej zawiera wilgoci; tak samo przy stosowaniu norm niższej wilgotności względnej powietrza traci kupujący.

Według Polskiego Instytutu Meteorologicznego średnia względna wilgotność powietrza w Polsce wynosi w różnych miejscowościach od 78 do 81 %. Należałoby zatem wprowadzić polskie normy dla handlu materjałami celulozowemi i dla badania ich własności mechanicznych, któremi powinny być względna wilgotność powietrza 80%, temperatura 20° C.

Przegląd wyników.

1. Szczegółowa analiza handlowych jedwabi sztucznych, waty i kilku preparatów celulozowych z drewna wykazała wyraźną różnicę w ich składzie chemicznym. Zawartość popiołu wszystkich preparatów, z wyjątkiem mas celulozowych otrzymanych z drewna, jest znikoma. Zawartość substancyj rozpuszczalnych w 1% *NaOH* jest u celuloz naturalnych najwyższa w niebielonej masie siarczynowej (14,30%) a najmniejsza w bawełnie (1,83%); u celuloz regenerowanych odpowiednie wartości są następujące: dla jedwabiu kolodjonowego 6,94%, dla wiskozowego — 3,54%, a dla miedziowego 1,43%. Liczby te wskazują, że jedwab kolodjonowy jest najbardziej, a miedziowy najmniej chemicznie zmienioną substancją. To samo wynika z porównania liczby zhydrolizowania celuloz przez 15% H_2SO_4, liczby miedzi, i zmian w zawartości alfa i beta celulozy badanych preparatów.

2. Pentozany, zawarte w handlowych masach siarczynowych, nie zostają w procesie wiskozowym zupełnie zniszczone, gdyż mniej więcej 33% ich początkowej zawartości znajdujemy w jedwabiu wiskozowym.

3. Wbrew spostrzeżeniu Lottermosera i Radestocka (47) zauważono, że zawartość alfa celulozy w produktach celulozowych nie jest stała, a zmniejsza się przy powtórzeniu merceryzacji 17,5% *NaOH*, i to w większym stopniu u celuloz regenerowanych, niż u naturalnych.

4. Ekstrakcja przetworów celulozowych mieszaniną benzenu i alkoholu powoduje, obok straty na wadze spowodowanej ekstrakcją substancyj rozpuszczalnych, przyrost na wadze spowodowany przez adsorbcję cieczy.

5. Adsorbcja wody, którą badano w określonych warunkach temperatury i względnej wilgotności powietrza, wykazała podobne różnice w zachowaniu się powyższych przetworów celulozowych. Znaleziono że najbardziej higroskopijny jest jedwab kolodjonowy, i to w całym obszarze badanym, od $p/P = 0{,}025$ do 0,86, poczem następują jedwabie wiskozowy i miedziowy; krzywe adsorbcyjne obu ostatnich substancyj są prawie identyczne. Kształt krzywej celulozy Crossa i Bevana jest nieco odmienny od reszty: w niższych prężnościach pary jest preparat ten bardzo higroskopijny, tak jak jedwab kolodjonowy, i dopiero od $p/P = 0{,}35$ wzwyż krzywa adsorbcyjna przebiega poniżej krzywych dla jedwabi, a powyżej krzywych dla bawełny i masy siarczynowej.

6. Ponieważ średnia wilgotność względna powietrza w Polsce wynosi od 78 — 81%, zaleca się odrzucenie międzynarodowych norm dla handlu i badania włókien, przyjętych w Turynie w 1874, a nieodpowiadających polskim warunkom, i przyjęcie polskich norm, mianowicie temperatury 20° i względnej wilgotności powietrza 80%.

LITERATURA.

1. Historyczne dane wzięte z dzieła: O. Faust, Kunstseide, IV. wyd., Dresden i Leipzig 1931.
2. Vieille — Compt. rend. **95**, 132, (1882).
3. C. F. Cross, E. J. Bevan i C. Beadle, Ber. **26**, 1090, (1893); C. F. Cross i E. J. Bevan, Ber. **34**, 1513, (1901).
4. E. Heuser i M. Schuster, Cellulosechem. **7**, 17, (1926).
5. O. Faust, Ber. **62**, 2567, (1929).
6. A. W. Schorger, J. Soc. Chem Ind. **49**, T. 154, (1930).
7. C. F. Cross i E. J. Bevan, Researches on Cellulose II. London 1906, str. 15.
8. K. Atsuki i T. Minaki, J. Cellulose Inst. Tokyo **2**, No 1, (1926).
9. C. G. Schwalbe, Z. angew. Chem. **20**, 2166, (1907), Ber. **40**, 4523, (1907).
10. K. Hess, W. Weltzien i E. Messmer, Ann. **435**, 1, (1924).
11. C. F. Cross i E. J. Bevan, Researches on cellulose II. London 1906, str. 10.
12. A. P. Sakoshchikov, The Melliand **1**, 883, (1929), według Chem. Abstr. **23**, 5321, (1929).
13. E. K. Carver et al. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **1**, 49, (1929).
14. T. Lieser, Cellulosechem. **10**. 21, (1929).
15. E. Paterno, Atti accad. Lincei **15**, 186, (1932); według Chem. Abstr. **26**, 5203, (1932).
16. A. J. Hall, J. Soc. Dyers Colourists, **45**, 98, 171, (1929).
17. W. Weltzien, Melliand's Textilber. **6**, 355, (1925).
18. S. M. Neale, J. Textile Inst. **20**, T 373, (1929); **21**, T 225, (1930).
19. W. Weltzien i G. zum Tobel, Seide **31**, 132, (1926).
20. R. O. Herzog, Trans. Am. Electrochem. Soc. 51, 6, (1927).
21. O. Faust, Cellulosechem. **9**, 74, (1928).
22. P. Krais i R. Geier, Leipzig. Monatsschr. Textil Ind. **44**, 449, (1929).
23. Porównaj J. O. Small, Ind. Eng. Chem. **17**, 515, (1925).
24. w pracy: P. Karrer, Melliand's Textilber. **6**, 751, (1925).
25. A. Rosenzweig, Textile World **81**, 1686, (1932), według Chem Abstr. **26**, 3928, (1932).
26. H. Sommer, Chem. Ztg. **51**, 777, (1927).
27. P. Waentig, Z. angew. Chem., **36**, 357, (1923).
28. B. Breckenridge, R. Edgar i K. Cranor, J. Home

Econ. **22,** 39, (1930) według Chem. Abstr. **24,** 1987, (1930).
29. G. Baker, R. Edgar i K. Cranor, Rayon **8,** No. 12. 7, 22, (1929); według Chem. Abstr. **23,** 5324, (1929).
30. R. Hazard, Tiba **3,** 1217, (1925).
31. K. Hess, Z. angew. Chem, **37,** 993, (1924); K. Hess i E. Messmer, Ber. **54,** 834, (1921).
32. A. Fraenkel i P. Friedlaender, Mitt. K. u. K. Techn. Gewerbe Museums, Wien 1898; według C. F. Cross i E. J. Bevan, Researches on Cellulose I. 1895 — 1900. London 1901.
33. H. Ost, F. Westhoff i L. Gessner, Ann. **382,** 340, (1911).
34. E. Knoevenagel i H. Busch, Cellulosechem. **3,** 42, (1922).
35. Streszczenie wszystkich prac nad rozkładem jedwabiu przez fermenty: P. Karrer, Kolloid Z. **52,** 304, (1930).
36. S. D. Wells i J. D. Rue, U. S. Department of Agriculture, Bulletin **1485,** 1927, str. 11—15.
37. H. Ost, Z. angew. Chem **24,** 1892, (1911)
38. C. G. Schwalbe i R. Sieber, Die chemische Betriebskontrolle in der Zellstoff und Papierindustrie. Berlin 1925.
39. M. W. Bray i J. Wiertelak, Roczniki Nauk Roln. Leśn. **25,** 203, (1931).
40. H. L. Barthélémy, Russa **5,** 1111, (1930); wedł. Chem. Abstr. **24,** 5480, (1930).
41. C. J. Staud i H. L. Gray, Ind. Eng. Chem. **17,** 741, (1925).
42. S. A. Mahood i D. E. Cable, Ind. Eng. Chem. **14,** 727, (1922).
43. L. F. Hawley i J. Wiertelak, Ind. Eng. Chem. **23,** 184, (1931).
44. L. F. Hawley i E. E. Harris, Ind. Eng. Chem. **24,** 873, (1932).
45. R. T. Mease, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **5,** 317, (1933).
46. J. Booth, doniesienie prywatne, w sierpniu 1933 r.
47. A. Lottermoser i H. Radestock, Z. angew. Chem. **40,** 1506, (1927).
48. B. P. Ridge, H. L. Parsons i M. Corner, J. Textile Inst. **22,** T. 117, (1931).
49. A. Wahl i J. Rolland, Rev. gén. mat. color. **33,** 1, (1929).
50. K. Biltz, Textile Forschung **3,** 89, (1921); według Chem. Zentr. IV. 758, (1921).
51. R. E. Wilson i T. Fuwa, Ind. Eng. Chem. **14,** 913, (1922).
52. L. Meunier i R. Guyot, Chimie et Industrie, Nr. 2 bis, 585, (1929).
53. S. E. Sheppard i P. T. Newsome, J. Phys. Chem. **33,** 1817, (1929).
54. S. Oguri, J. Soc. Chem. Ind. (Japan) **35,** osobny zeszyt 279, (1932); według Chem. Abstr. **26,** 6120, (1932).
55. A. R. Urquhart i N. Eckersall, Shirley Inst. Memoirs, **11,** 75, (1932).
56. J, Obermiller. Z. angew. Chem. **37,** 904, (1925).
57. A. R. Urquhart i A. M. Williams, J. Textile Inst. **15,** T 559, (1924).
58. E. Viviani, Z. angew. Chem. **43,** 1100, (1930).
59. E. Berl i H. Staudinger, Chem. Ztg. **55,** 749, (1931).
60. W. G. Schaposchnikoff, Melliand's Textilber. **9,** 844, (1928).
61. K. Böhler, Kunstseide, **13,** 397, (1931).

SUMMARY.

Researches on rayon I.
The chemical composition and hygroscopicity of native and regenerated celluloses.

1. A detailed analysis of commercial rayons, absorbent cotton and various cellulosic materials prepared from wood revealed pronounced differences in their chemical composition. The ash content of all products, except of wood pulps, is insignificant. The 1% alkali extractable matter of native celluloses is highest in unbleached sulphite pulp (14,03% on dry weight basis) being lowest in cotton (1,83%); for regenerated celluloses the corresponding values are: nitrate rayon 6,94%: viscose rayon 3,54% and cuprammonium rayon 1,43%, indicating that nitrate rayon is the most, and cuprammonium rayon the least chemically modified preparation. The same is evidenced in the percent degradation by 15% H_2SO_4 (hydrolysis number of Hawley-Fleck), the copper number, and changes in the alpha and beta cellulose contents.

2. The pentosans, present in commercial wood pulps, are not totally destroyed in the viscose process, since about 33% of their original content is found in viscose rayon.

3. In divergence with previous statements [Lottermoser and Radestock (47)], the alpha-cellulose content of cellulose products is not constant, but decreases with repeated mercerization with 17,5% *NaOH*, to a higher degree in regenerated than in native celluloses.

4. Extraction of cellulose products with a benzene-alcohol mixture causes, in addition to the loss in weight due to extraction of soluble substances, an increase in weight due to adsorption of the solvent.

5. The adsorption of water, as determined in controlled conditions of humidity and temperature revealed similar differences between the above cellulose products. Nitrate rayon is found to be the most hygroscopic in the whole range studied, viz. from $p/P = 0.025$ to 0.86, followed by viscose and cuprammonium rayons, the adsorption curves of the two latter substances being almost identical. The shape of the curve of Cross-Bevan cellulose is somewhat different from the rest: at lower vapor pressures this product is highly hygroscopic and equals nitrate rayon in this respect; from $p/P = 0{,}35$ on, its adsorption curve proceeds below those of the rayons and above those of cotton and unbleached sulphite pulp. The latter is more hygroscopic than cotton.

6. Since the mean relative humidity of the atmosphere in Poland varies from 78 to 81%, it is proposed that the international standards for the trade in, and the testing of, textiles, as adopted in Turin in 1874, be abandoned, and replaced by Polish standards, viz., a temperature of 20^0 C and the relative humidity of the atmosphere of 80%, these values being congruent with the conditions prevailing in Poland.

University of Poznań,
Institute of General Chemistry
Section of Wood Chemistry and Wood Chemical Technology.

O sztucznych włóknach ciętych

Brins coupés artificiels

Feliks WIŚLICKI

Nadeszło 1 czerwca 1934

Rozwój produkcji sztucznego jedwabiu, zwłaszcza w okresie powojennym, dzięki stałej poprawie własności tego produktu doprowadził do opanowania przezeń wszystkich tych działów przemysłu włókienniczego, w których doniedawna był stosowany tylko jedwab naturalny.

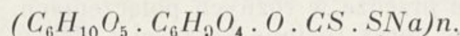
Co więcej, jedwab sztuczny stworzył nowe, dotychczas nieistniejące możliwości we włókiennictwie. Nie jest on już oddawna surogatem jedwabiu naturalnego, lecz stanowi produkt, a raczej szereg produktów (jedwab wiskozowy, kolodjonowy, miedziowo-amoniakalny, octanowy) o odrębnych własnościach i zastosowaniach. Najtańszy z nich jedwab wiskozowy jest obecnie już produktem masowego spożycia.

Potanienie i upowszechnienie się sztucznego jedwabiu nasunęło z biegiem czasu myśl zastępowania odpowiedniemi włóknami sztucznemi również włókien innych, tańszych od jedwabiu naturalnego jak np. bawełny i wełny. W odróżnieniu jednak od jedwabiu, składającego się z cienkich niteczek ,,bez końca'' (długości tysięcy metrów), wełna i bawełna składają się z włosków kilku- czy kilkunastucentymetrowej długości. Podczas gdy niteczki jedwabiu naturalnego czy sztucznego wystarczy skręcić ze sobą, aby otrzymać przędzę, to przędziwo, jakiem jest wełna lub bawełna, przejść musi szereg operacyj (różnych dla bawełny, wełny czesankowej i wełny zgrzebnej), dzięki którym włoski zostają ułożone w przybliżeniu równolegle do siebie, przyczem jednak chwytają się nawzajem, tworząc rodzaj taśmy, taśma zaś, otrzymawszy odpowiedni skręt, zamienia się na przędzę wełnianą czy bawełnianą. Włókno więc zastępujące wełnę lub bawełnę składać się musi również z włosków, które następnie przerabiane byłyby na przędzę w podany już sposób. W zasadzie wystarczyłoby pociąć niteczki sztucznego jedwabiu na odcinki pożądanej długości, aby otrzymać sztuczne przędziwo. Produkt taki jednak byłby zbyt drogi a przytem byłby raczej, pod względem charakteru przędziwa naśladownictwem ,,schappe'u'' (krótkich włosków niejednakowej zresztą długości, stanowiących odpadki jedwabiu naturalnego), niż czemś zbliżonem do wełny czy bawełny, gdyż nie miałby tych własności fizycznych, jakie mają wymienione przędziwa naturalne, nie nadawałby się więc do przeróbki na maszynach bawełnianych względnie wełnianych, o co właśnie najbardziej chodzi w tym wypadku. Dopiero po wielu latach pracy zdołano stworzyć takie metody fabrykacyjne, które umożliwiają otrzymanie przędziwa taniego, dającego się przerabiać bez zarzutu na maszynach bawełnianych, wełnianych i innych na przędzę o cennych nowych własnościach, różnych zarówno od własności przędzy bawełnianej i wełnianej, jak przędzy sztucznego jedwabiu.

Należy podkreślić, że sztuczne włókna cięte, których prototypem były pokrajane odpadki sztucznego jedwabiu, złożone z pomieszanych włosków nieraz różnej grubości, a nawet różnego pochodzenia, zawsze zaś najróżnorodniejszej długości, są obecnie jednolitem przędziwem, składającem się, w zależności od zastosowania, z bardzo cienkich lub też dowolnie grubych włosków, których długość, odpowiednio dobrana do zastosowania, waha się dla danego przędziwa w wąskich granicach. To dopiero umożliwia otrzymanie przędzy zupełnie równej, wysokiej jakości. Obok przędzy z samych sztucznych włókien ciętych, produkuje się również przędzę z mieszanin tych włókien z wełną lub bawełną. Dla celów tkackich, pończoszniczych i dziewarskich stosuje się te przędze w różnych połączeniach, uzyskując coraz to inne korzyści i efekty estetyczne. Przędziwo sztuczne jest obecnie wytwarzane pod różnemi nazwami jak: ,,Vistra'', ,,Sniafil'', ,,Fibro'', ,,Woolose'', ,,Amil'', ,,Sanofil'', ,,Wollseide'', w Polsce (przez Tomaszowską Fabrykę Sztucznego Jedwabiu) jako ,,Textra'', ,,Argona'', a także ,,Lintex''. Zastosowanie sztucznego przędziwa znajduje się jeszcze w początkowem stadjum rozwoju, niewątpliwie jednak będzie rozrastać się coraz bardziej i opanowywać w znacznej części dotychczasowe wyłączne domeny wełny i bawełny, stając się w większym jeszcze stopniu, niż sztuczny jedwab, produktem masowego spożycia. Niezależnie od wielu innych możliwości, produkcja ciętych włókien została zrealizowana dotychczas na wielką skalę głównie systemem wiskozowym, jako najtańszym. Istniała wprawdzie przez pewien czas produkcja ciętych włókien sposobem miedziowo-amoniakalnym (firma ,,Bemberg'') została jednak zarzucona, gdyż tak otrzymane przędziwo nie mogło konkurować z tańszem przędziwem wiskozowem. Natomiast wytwarza się obecnie stosunkowo drogie przędziwo octanowe, które znajduje zastosowanie, zwłaszcza w mieszaninie z przędziwem wiskozowem, do szczególnych efektów, pole-

gających na różnych własnościach farbiarskich acetylocelulozy i celulozy. Ograniczę się tu do omówienia przędziwa wiskozowego.

Przypomnieć należy, na czem polega istota sposobu wiskozowego. Masę celulozową siarczynową w arkuszach poddaje się działaniu ługu sodowego o stężeniu ok. 18%, poczem ług odprasowuje się, usuwając w ten sposób w postaci roztworu koloidalnego w ługu t. zw. hemicelulozę, w której skład wchodzi większa część zanieczyszczeń, zawartych w masie celulozowej, oraz część samej celulozy. Produkt po wyprasowaniu, zwany alkalicelulozą, stanowi prawdopodobnie związek celulozy z wodorotlenkiem sodu, zwilżony nadmiarem wolnego ługu. Alkaliceluloza zostaje poszarpana, poczem przechowywana jest przez ściśle określony czas (w granicach 1 — 5 dni) w ściśle stałej temperaturze (w granicach 20° — 26°). W tym czasie alkaliceluloza pod działaniem tlenu atmosferycznego „dojrzewa". Proces ten polega na rozdrobnieniu elementów struktury włókna drzewnego, zachowanych w alkalicelulozie, a stanowiących wiązki równoległych, łańcuchowatych, olbrzymiej długości cząsteczek celulozy. Wiązki te zwane są micelami. Zmniejszenie rozmiaru micel, a zarazem samych cząsteczek celulozy, jest, jak to zaraz będzie wyjaśnione, pewnego rodzaju złem koniecznem przy wytwarzaniu wiskozy. Dojrzałą alkalicelulozę poddaje się działaniu siarczku węgla, który łączy się z nią na celulozoksantogenian sodowy o wzorze



$$(C_6H_{10}O_5 \,.\, C_6H_9O_4 \,.\, O \,.\, CS \,.\, SNa)n.$$

Cząsteczki jego wyobrażamy sobie, jako łańcuchy tej samej długości, co cząsteczki dojrzałej alkalicelulozy, jednak zestryfikowane co drugi pierścień glukozowy kwasem dwutiowęglowym. Produkt reakcji ma zabarwienie żółte lub pomarańczowe, pochodzące z domieszki czerwonego trójtiowęglanu sodowego Na_2CS_3, tworzącego się, wraz z węglanem sodu, z reakcji między nadmiarem wolnego ługu, a nadmiarem siarczku węgla. Produkt ten rozpuszcza się w rozcieńczonym ługu sodowym, przyczem otrzymuje się roztwór koloidalny, zwany wiskozą. Lepkość wiskozy, otrzymywanej z zupełnie „niedojrzałej" alkalicelulozy, jest dla wytwarzania sztucznych włókien nadmierna, gdyż wymagałaby stosowania aparatury wysokociśnieniowej. Przez odpowiedni stopień rozdrobnienia micel w procesie dojrzewania alkalicelulozy osiąga się pożądany stopień lepkości wiskozy, co właśnie jest głównym celem tego procesu. Zauważyć jednak należy, że im micele są drobniejsze, tem otrzymana z wiskozy niteczka (p. niżej) jest mniej wytrzymała na rozerwanie. Praktyka ustaliła pewne optimum lepkości.

Niezależnie od takiej czy innej lepkości, każda świeżo otrzymana wiskoza jest „niedojrzała", t. j. zbyt powoli koaguluje pod wpływem roztworów soli. Wiskozę pozostawia się na ściśle określony czas (w granicach 1 — 5 dni) w ściśle określonej temperaturze (w granicach 13° — 20°). Wiskoza wtedy „dojrzewa", t. j. wzrasta jej zdolność do koagulowania. Proces ten, wywołany nietrwałością samego roztworu koloidalnego, działaniem zmydlającem wolnego ługu, działaniem koagulującem wytwarzających się soli i działaniem tlenu rozpuszczonego w wiskozie powietrza, polega na stopniowem odszczepianiu reszt dwutiowęglowych od rozproszonych micel (częściowe zmydlenie ksantogenianu) i na pewnych zmianach w strukturze zolu (tworzenie się wtórnej struktury). Dojrzewanie wiskozy jest, podobnie jak dojrzewanie alkalicelulozy, złem koniecznem. Naskutek zachodzących zmian o charakterze koloido-chemicznym otrzymuje się z bardziej dojrzałej wiskozy włókno słabsze, z drugiej jednak strony, wiskoza niedość dojrzała koaguluje zbyt wolno, co utrudnia otrzymanie równomiernej niteczki, zwłaszcza gdy nie jest ona bardzo cienka. Wiskozę o odpowiedniej dojrzałości przetłacza się przez otworki (o średnicy 0,07 — 0,10 *mm*) do t. zw. kwaśnej kąpieli, składającej się z rozcieńczonego kwasu siarkowego z siarczanem sodu, oraz zwykle z domieszką innych soli, jak np. siarczanu magnezu lub cynku, a niekiedy jeszcze pewnych substancyj organicznych. Wolny ług sodowy wiskozy ulega zobojętnieniu, a trójtiowęglan sodu rozłożeniu przez kwas z wydzieleniem siarkowodoru i siarczku węgla. Jednocześnie wytrąca się pod wpływem soli żel częściowo zmydlonego celulozoksantogenianu sodowego. Wypływający z każdego otworka strumyk wiskozy zamienia się na niteczkę celulozoksantogenianu, który następnie rozkłada się stopniowo pod działaniem kwasu z wydzieleniem wolnej celulozy, siarczku węgla i siarczanu sodu. Proces ten, zwany „utrwaleniem" niteczki, prowadzi do powstawania niteczek ze zregenerowanej celulozy. Zachodzi on tem wolniej, im wiskoza jest mniej dojrzała.

Przy produkcji jedwabiu niteczki, biegnące z jednej „filjerki" (płytki z kilkunastoma lub kilkudziesięciu otworkami), prowadzi się równolegle, tworząc z nich nić jedwabiu. Nić tę nawija się na szpulę albo też opuszcza się na środek wirówki o kilku tysiącach obrotów na minutę (w tym wypadku nić układa się na ściance wirówki odrazu w stanie skręconym). Produkt po wypłókaniu od kwasów i soli, a częściowo i od kropelek siarczku węgla, zostaje wysuszony lub przepłókany gorącą wodą, przyczem traci resztę siarczku węgla. Następnie zostaje on zapomocą odpowiedniej kąpieli zdesulfurowany (t. j. pozbawiony niewielkich ilości wolnej siarki, powstałej przez utlenienie części siarkowodoru w chwili wywiązywa-

nia się) i wybielony, przyczem po każdej kąpieli musi być nanowo wypłókany. Wreszcie produkt jest natłuszczany lub powlekany specjalnemi preparatami, co ma na celu nadanie mu gładkości i śliskości, a wkońcu suszony. Jedwab otrzymany systemem szpulowym wymaga nadto skręcenia.

Zapoznawszy się z istotą procesu wiskozowego i z jego zastosowaniem do produkcji sztucznego jedwabiu, zdołamy już bez trudności uprzytomnić sobie, jak usiłowano przystosować ten proces do wytwarzania włókien ciętych. Sto kilkadziesiąt patentów, wziętych w różnych państwach, dotyczy tego zagadnienia. Są one wyrazem pracı i wysiłków, dokonywanych w ciągu 25 lat, które upłynęły od pierwszych pomysłów i prób w tym kierunku. Postaram się krótko scharakteryzować rozwój zasadniczych koncepcyj w omawianej dziedzinie.

Ojcem sztucznego przędziwa jest A. Pellerin. O próbach jego umieścił pierwszą wzmiankę Fr. Beltzer w ,,Moniteur Scientifique du Dr. Quesneville" w 1908 r., pierwsze zaś patenty Pellerina (1)[1]) datują się z 1910 r. Poprzez szereg dalszych jego patentów (2) oraz patentów M. J. Dassonville'a (3) z przed kilku lat, stanowiących dalszy ciąg i uzupełnienie poprzednich, przewija się myśl stworzenia najodpowiedniejszego typu ,,sztucznej wełny". Istotnie, wysoka cena wełny w okresie pierwszych lat po wojnie była szczególnym bodźcem do prób w tym właśnie kierunku, choć i niezależnie od tej chwilowej konjunktury wydawało się bardziej celowem zastępowanie wełny, niż bardzo taniej bawełny. Dla realizacji przemysłowej wyżej wymienionych patentów utworzone zostało przez francuskich przemysłowców wełnianych towarzystwo pod nazwą ,,Société d'Etudes des Textiles Nouveaux". Zauważyć należy, że Tomaszowska Fabryka Sztucznego Jedwabiu przeprowadziła w latach 1931 — 1932 szereg systematycznych prób w porozumieniu z wymienionem towarzystwem nad sposobem, nazwanym ,,Miki", stanowiącym ostateczny wynik poszukiwań tego towarzystwa. Sztuczne przędziwo, aby upodobnić się do wełny, winno być (w przeciwieństwie do jedwabiu) matowe i niezbyt śliskie, a przedewszystkiem kędzierzawe. Każdą z tych własności starano się osiągnąć różnemi sposobami. Sposób ,,Miki" ma na celu przedewszystkiem sfryzowanie włókna, które osiąga się przez odkształcanie go mechaniczne w stanie jeszcze niezupełnie utrwalonym (przed całkowitem zregenerowaniem celulozy), gdyż podobna obróbka włókna gotowego daje efekt nietrwały. Inną charakterystyczną cechą tego systemu jest myśl uniknięcia szeregu operacyj, prowadzących do pogorszenia, a jednocześnie podrożenia produktu: niecelowe jest bowiem doprowadzanie włosków, otrzymanych z pocięcia równoległych nieskończonych niteczek, do chaotycznego układu, ażeby potem porządkować je ponownie równolegle względem siebie przy tworzeniu taśmy. Według ,,Miki", taśma ze skędzierzawionych ciągłych niteczek podlega na specjalnych maszynach działaniu naprężającemu, które wywołuje prawidłowe pękanie niteczek na włoski pożądanej długości, pozostające w dalszym ciągu w tej taśmie. Następnie otrzymuje się z niej bezpośrednio już przędzę. Sposób ten więc prowadzi do otrzymywania przędzy ,,sztucznej wełny" wprost, w jednym szeregu operacyj: bez pośrednictwa sztucznego przędziwa, wytwarzanego przez fabrykę wiskozową, a sprzedawanego przędzalni wełnianej.

Schemat ,,Miki" przedstawia się następująco: Z szeregu rozłożonych łukiem filjerek biegną nitki (pęki niteczek) poziomo do środka koła, którego część stanowi wymieniony łuk. Tam zostają zebrane w taśmę, podlegającą (w stanie nieutrwalonym jeszcze) pewnemu naprężaniu na dużem kole. W chwili opadania z koła, tępy nóż zatrzymuje taśmę i zgarnia ją z koła; powoduje to nagłe obluźnienie taśmy, a naskutek tego jej skurcz i skarbowanie. Skarbowana taśma opada na talerz, któremu nadawane są odpowiednie ruchy (obrotowy i drgające) w płaszczyźnie poziomej, przez co taśma układa się w określony sposób na talerzu. Po wypełnieniu talerza, taśmę obcina się i zbiera w dalszym ciągu na inny talerz. Talerze wraz z taśmami przechodzą automatycznie przez szereg kadzi, w których produkt podlega wypłókaniu, zdesulfurowaniu, wybieleniu i wykończeniu, przyczem dla lepszego i szybszego wykonania tych operacyj talerze w każdej kadzi poruszane są mechanicznie wdół i do góry. Wreszcie talerze wchodzą do suszarni tunelowej. Wielometrowe odcinki taśmy zdejmuje się z talerzy i poddaje opisanemu już rozrywaniu, połączonemu z jednoczesnem przędzeniem na odpowiednio przystosowanych maszynach typu obrączkowego.

Z szeregu powodów, dla których sposób ,,Miki" nie dał się zrealizować przemysłowo, za najważniejszy uważać należy niekorzystny wpływ karbowania na wytrzymałość produktu. Przypisać to musimy uszkodzeniu struktury wewnętrznej celulozy w czasie jej tworzenia się, pozatem zaś samo skarbowanie, mimo takiego postępowania, okazało się niedość trwałe. Wreszcie, wobec spadku cen wełny w ostatnich latach, system ,,Miki", jako przystosowany wyłącznie do produkcji surogatu wełny, a nawet prowadzący do daleko idących zmian w zakresie przędzalnictwa (które pracuje zamortyzowanemi maszynami), okazał się gospodarczo nierealnym.

---

[1]) Liczby w nawiasach odnoszą się do literatury podanej na końcu artykułu.

Początków innego kierunku w dziedzinie sztucznego przędziwa szukać należy w pracach nie o wiele późniejszych od pierwszych patentów Pellerina. Mam tu na myśli interesujące patenty P. Girarda (4), częściowo wzięte wspólnie z J. Sonnery, datujące się z 1912 r. Podstawą ich była dążność do produkowania w najprostszy i najtańszy sposób gładkiego i cienkiego włókna, a więc „sztucznego schappe'u". Produkt taki jednak winien składać się z włosków bardzo cienkich (1 — 2 deniers)[2]), gdy sztuczny jedwab naówczas, a i przez długi szereg lat następnych,umiano wytwarzać tylko w postaci niteczek grubych (5 — 7 deniers). Myśl Girarda polegała na tem, ażeby zaniechać prowadzenia niteczek pękami na szpule, czy inne urządzenia odbiorcze, jako to się czyni dla sztucznego jedwabiu, lecz rozrzucić je równomiernie warstwą, wznoszącą się do góry na całej wielometrowej szerokości maszyny i nawijaną na wał. Nawinięte niteczki miałyby być albo cięte na włoski równej długości wzdłuż wyżłobień wału, albo też zdejmowane z niego w całości, poddawane płókaniu i operacjom końcowym, a dopiero potem równo krajane. Przy takiem postępowaniu możnaby rzekomo produkować odpowiednio cienkie niteczki.

Pomysł ten, prosty i oryginalny, przy praktycznem przeprowadzeniu napotkał przeszkody bodaj nie do przezwyciężenia. Tkwiły one niewątpliwie w trudności nawijania na wał równolegle wielu tysięcy niteczek (co wymagałoby odpowiednio precyzyjnego mechanizmu), przedewszystkiem zaś w braku dostępu do poszczególnych niteczek. W tych warunkach, w miarę stopniowego zatykania się otworków powstawałyby coraz większe luki w warstwie. Wyjaśnić tu bowiem należy, że przy sposobie stosowanym dla jedwabiu, w razie zatkania otworków można wymienić bez przeszkód poszczególne filjerki.

W czasie wojny dawał się odczuwać w Niemczech naskutek blokady silny brak wełny i bawełny. Wobec tego sprawa otrzymywania sztucznych włókien ciętych przedstawiała się tam w odrębny sposób. Chodziło o wytworzenie w szybkim czasie możliwie dużych ilości przędziwa, dającego się przerabiać w mieszaninie z bawełną, a przedewszystkiem z wełną, przyczem jakość i trwałość otrzymywanych wyrobów schodziły już na plan dalszy. Firma „Glanzstoff A. G." przeznaczyła już w 1916 roku jedną ze swych fabryk, znajdującą się w Sydowsaue, na fabrykację sztucznego przędziwa („Stapelfaser"). Niemiecki surogat okresu wojennego, wytwarzany w warunkach zupełnego jeszcze nieopanowania procesu technicznego, pozostawił po sobie jaknajgorszą pamięć tak, iż wiele lat później, gdy rozpoczęła się już produkcja udoskonalonego przędziwa, pisma fachowe, zwłaszcza niemieckie, zmuszone były zwalczać zapomocą odpowiednich wyjaśnień obawy przetwórców, pamiętających jeszcze dawne „Stapelfaser".

Już w okresie wojennym jednak prowadzone były w Niemczech próby ulepszenia sztucznego przędziwa. Znajdują one swój wyraz w długim szeregu patentów „Glanzfäden A. G.", (5) datujących się od 1917 r., z których jeden (6), późniejszy, przysługuje nowoutworzonemu naówczas koncernowi „I. G. Farbenindustrie", obecnemu producentowi „Vistry". Zaznaczyć należy, że mimo, iż chodzi tu o surogat wełny, nie jest przewidziane karbowanie. Przędziwo ma natomiast upodabniać się do wełny pod względem miękkości i pulchności (a to przez unikanie stosowanych naówczas przy przędzeniu jedwabiu sztucznego slinych naprężeń) oraz pod względem znacznie zmniejszonego połysku, zarówno przez wspomniane obluźnianie, jak jeszcze dodatkowo przez zmieniony sposób przygotowywania wiskozy. Sposób ten polega na zmniejszeniu lub zredukowaniu do minimum dojrzewania alkalicelulozy i dojrzewania wiskozy. Wprowadzenie takich zmian stwarza szereg nowych, poważnych trudności, których omawiać tutaj jednak nie będę. Natomiast w sprawie sposobu prowadzenia niteczek omawiane patenty zachowują właściwe fabrykacji jedwabiu oddzielne prowadzenie z poszczególnych filjerek, zamieniając tylko szpule na dogodniejsze do tego celu wrotki, na które produkt, jako niewymagający już skręcania (stosowanego dla jedwabiu), nawijany być może odrazu w postaci pasem. Pasma zdjęte z wrotek płócze się, desulfuruje, bieli i wykańcza, poczem kraje się dopiero w stanie gotowym. (Również patenty W. P. Dreapera (7), wydane w 1922 r., dotyczą stosowania wrotek). Zauważmy, że sposób taki, niezbyt ekonomiczny, jest jednak łatwy do przeprowadzenia i pewny, dzięki czemu do dnia dzisiejszego nie został jeszcze całkowicie zarzucony.

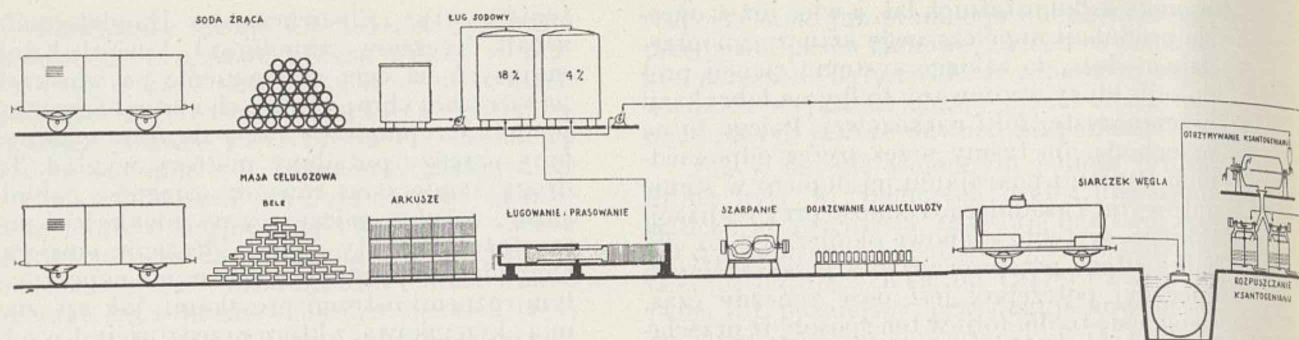
W okresie pierwszych lat po wojnie rodzi się myśl produkcji sztucznego przędziwa sposobem uproszczonym. Sposób taki polega na zbieraniu kilku lub kilkudziesięciu tysięcy niteczek w grubą i szeroką taśmę, biegnącą do jakiegoś wymiennego urządzenia odbiorczego. Otrzymane dłuższe odcinki taśmy poddaje się wypłókaniu i dalszym operacjom w całości, poczem taśmę kraje się lub rozrywa. Najstarsze z patentów, opartych na tej zasadzie to patenty E. Schülkego (8), a także patent G. Brabanta (9). Patenty natomiast „I. G. Farbenindustrie" (10), C. Niethammera (11), „La Soie d'Aubenton" (12), „Oscar Kohorn Co." oraz A. Lehnera (13), a także L. E. Barbisana i G. F. Martinelli'ego (14), wzięte

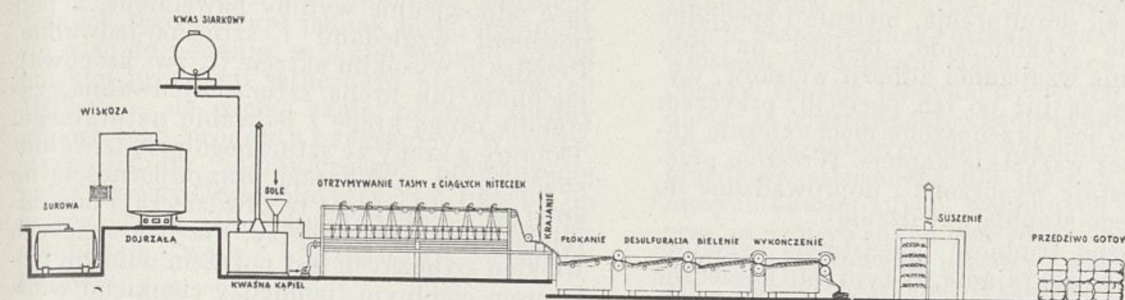
[2]) Ilość „deniers" oznacza ciężar w gramach niteczki długości 9000 *m*.

w ciągu kilku ostatnich lat, a więc już w okresie produkcji współczesnego sztucznego przędziwa, dążą do takiego systemu ciągłej produkcji, który wzorowany byłby na fabrykacji przezroczystej folji wiskozowej. Polega to na przechodzeniu taśmy przez szereg odpowiednich kąpieli i pokrajaniu jej dopiero w stanie gotowym. Zasadniczą trudność przy realizacji takiego systemu stanowi okoliczność, iż dla całkowitego przeprowadzenia poszczególnych operacyj potrzebny jest dość znaczny czas. Osiąga się to dla folji w ten sposób, iż przeciąga się ją kilkakrotnie wolniej, niż nawija się jedwab (10 — 25 *m/min* zamiast 60 — 100), pozatem zaś prowadzi się ją przez każdą kadź drogą łamaną. Wprawdzie taśma złożona z kilku czy kilkudziesięciu tysięcy cienkich niteczek, w zasadzie podlegałaby znacznie szybciej działaniu odpowiednich płynów, niż masywna folja, jednak osiągnięcie niezbędnej w tym celu szybkiej wymiany dyfuzyjnej pomiędzy cieczą wewnątrz taśmy, a otaczającą kąpielą jest niemożliwe. Z drugiej strony zmniejszenie prędkości przebiegu niteczek obniżałoby w tym samym stosunku wydajność maszyny, byłoby więc najzupełniej nieekonomiczne, prowadzenie zaś drogą łamaną przez kadzie jest w zastosowaniu do taśmy z niteczek bardzo niedogodne. Z tych powodów wydaje się wątpliwe, czy gdziekolwiek zrealizowano przemysłowo produkcję sztucznego przędziwa sposobem takim, jak dla folji.

Nakreśliłem powyżej zasadnicze sposoby otrzymywania sztucznego przędziwa w ich rozwoju historycznym. Podkreślić należy, że rozwój ten nie był równomierny: w pierwszych latach po wojnie fabryki wiskozowe zajęte były całkowicie zorganizowaniem nanowo produkcji sztucznego jedwabiu, natomiast zainteresowanie dla sztucznego przędziwa, z przyczyn omówionych wyżej, znikło zupełnie. Przejawia się to w stopniowem zmniejszaniu się liczby nowych patentów w latach 1920 — 1922, będących tylko oddźwiękiem okresu wojennego. Rok 1923 nie przynosi bodaj ani jednego patentu, lecz już w 1924 r. daje się zauważyć początek nowego ożywienia. Bodźcem do niego, jak już wspomniano, była wysoka cena wełny, powodująca wprost konieczność wypracowania metod fabrykacji jako tako zadowalającego surogatu. Znacznie wcześniej, niż został sprecyzowany francuski system „Miki", dążący do całkiem odrębnego rozwiązania tego problemu, poczynione zostały w Niemczech próby upodobnienia do wełny gotowego już przędziwa sztucznego. Gdy patent (15) L. Meyera, jeszcze z okresu wojennego (1918 r.), usiłował nadawać gotowemu przędziwu skarbowanie, a to przez poddawanie go gwałtownym zmianom temperatury, wywołującym nierównomierne skurcze, to w 1924 — 1927 r. ukazuje się szereg patentów (16) „Oberrhenische Handelsgesellschaft" (częściowo wspólnie z L. Ubbelohde), mających na celu wytworzenie na włoskach powierzchni chropowatej, co ułatwiałoby wzajemne zaczepianie się ich, a zarazem nadawałoby przędzy pożądany matowy wygląd. Tą drogą zamierzano również osiągnąć „wełnistość" dotyku, polegającą na miękkości i puszystości. Patenty opisują drążenie powierzchni włosków w stanie wilgotnym i napęczniałym różnemi ostremi proszkami, jak np. ziemią okrzemkową, z którą przędziwo jest w odpowiedni sposób mieszane, poczem następuje wypłókanie środka drążącego i wysuszenie przędziwa. Włoska firma „Snia Viscosa" („Societa Nazionale Industria Applicazioni Viscosa") zbudowała fabrykę, w której w latach 1925 — 1927 produkowała na specjalnych maszynach włókno cięte, drążone ziemią okrzemkową. Tomaszowska Fabryka Sztucznego Jedwabiu miała naówczas możność korzystania z doświadczenia Snii, niezależnie zaś od tego sama wykonała szereg prób w zakresie tej metody. Wyniki, zarówno we Włoszech, jak u nas, były ujemne tak, iż z końcem 1927 r. zarzucono otrzymywanie „sztucznej wełny" zapomocą tarcia przędziwa ostremi proszkami. W tym samym mniej więcej czasie spadła cena wełny tak, iż przestała się opłacać dość kosztowna produkcja jej surogatu, tembardziej, że przeróbka sztucznych włókien ciętych na maszynach wełnianych jest droższa, niż na maszynach bawełnianych.

Od tego czasu natomiast wzmogła się tendencja do otrzymywania sztucznego przędziwa, nadającego się do przeróbki na maszynach bawełnianych. Wchodziła tu w grę sprawa uruchomienia tych maszyn bawełnianych, które w wielkiej liczbie zostały zatrzymane naskutek postępującego kryzysu. W tym wypadku chodziło nie o zastąpienie bawełny tańszem przędziwem sztucznem, co byłoby rzeczą niemożliwą, lecz o wytworzenie przędziwa, choćby droższego, lecz szlachetniejszego od bawełny, z którego można byłoby otrzymywać na maszynach bawełnianych wyroby, zadowalające w wyższym stopniu wymagania estetyczne konsumenta, niż wyroby bawełniane. Tym sposobem możnaby zastępować naturalny „schappe", wymagający naskutek krańcowej nierówności włosków przeróbki na maszynach specjalnych, w przybliżeniu trzy razy droższej, niż przeróbka na maszynach bawełnianych. Praca nad tą ulepszoną formą dawniejszego „sztucznego schappe'u" prowadzona była systematycznie przez różnych wytwórców sztucznego jedwabiu jak „I. G. Farbenindustrie", „Courtaulds Ltd.", „Snia Viscosa", oraz Tomaszowska Fabryka Sztucznego Jedwabiu. Dla rozwiązania tego problemu konieczne było przedewszystkiem zmniejszenie grubości włosków do 1 — 2 deniers, o





Schemat fabrykacji sposobem wiskozowym sztucznych włókien ciętych.

co, jak wspominaliśmy, kusił się bezowocnie jeszcze Girard. Dopiero postęp techniki jedwabiu wiskozowego, który umożliwił około 1927 r. fabrykację t. zw. jedwabiu cienkoprzędnego (niteczki o grubości 1—3 deniers), dał trwałe podwaliny pod współczesną masową produkcję sztucznego przędziwa dla maszyn bawełnianych. Każda z fabryk, produkujących obecnie cięte włókno pod podanemi wyżej nazwami, przezwyciężyła istniejące trudności na własną rękę. Metody fabrykacji, leżące, ogólnie biorąc, w ramach opisanych sposobów mechanicznych, w szczegółach pozostają tajemnicą fabryk.

„Snia Viscosa", produkująca „Sniafil", oparła swój sposób o nabyty w 1927 r. patent, którego autorem jest A. Beria (17), a który stanowi poczęści własność firmy „Silm" („Societa Italiana Lavorazioni Meccaniche"). Treścią patentu jest urządzenie automatycznego noża, pozwalającego na cięcie taśmy z niteczek w dowolnych równych odstępach. W związku z tem można było zrealizować produkcję systemem ciągłym, poddając włókno czynnościom wykończającym w sposób zmechanizowany już w stanie pociętym, jak to było opisane wyżej. Otrzymywaniu, własnościom i przeróbce tego przędziwa poświęcona jest oddzielna książka (18).

Z włókien ciętych obcego pochodzenia na naszym rynku najbardziej znana jest „Vistra", produkt „I. G. Farbenindustrie," wytwarzany mniej więcej od 1927 r. Jak już wspominałem, koncern ten przejął dawniejsze patenty „Glanzfäden', m. in. na stosowanie wiskozy niedojrzałej, otrzymanej z niedojrzałej również alkalicelulozy. M. Halama (19) podaje w 1930 r., że „Vistrę" otrzymuje się w taki właśnie sposób, pociągający za sobą konieczność wprowadzania do kwaśnej kąpieli pewnych substancyj organicznych (dla otrzymania prawidłowego przebiegu procesów koagulacji i rozkładu ksantogenianu). Ten dodatek, którego działanie zresztą nie jest wyjaśnione, powoduje znaczne podrożenie produkcji, rzekomo okupywane wyższą jakością przędziwa, otrzymywanego z opisanego rodzaju wiskozy.

Jest rzeczą niewątpliwą, że bezwzględna konieczność jaknajdalszego potanienia sztucznego przędziwa zmusiła do zarzucenia w ciągu następnych lat wszelkich kosztownych metod i że obecnie stosuje się powszechnie w tym celu wiskozę o podobnych własnościach, jak dla sztucznego jedwabiu. I w tej dziedzinie normalizacja doprowadziła do ujednostajnienia i potanienia produkcji. Zauważyć jeszcze należy, że „I. G. Farbenindustrie", prócz patentów na wiskozę i aparaturę, posiada jeszcze (wraz z M. F. Thoma) patent (20) na preparację chemiczną gotowego przędziwa, mającą mu nadawać miękkość i kędzierzawość. Dopiero w ubiegłym roku wydane zostały tem koncernowi patenty (21), zmierzające do uniknięcia mieszania włosków i ponownego ich porządkowania, w odmienny jednak, niż w systemie „Miki", sposób: taśmę ciągłą wysuszoną (a więc wykończoną bez krajania?) karbuje się, kraje i odrazu wyciąga się niepomieszane włoski w nową taśmę, którą poddaje się przędzeniu.

Na tym patencie, zapewne niezrealizowanym jeszcze przemysłowo, zakończę historyczny przegląd metod wytwarzania sztucznych włókien ciętych, pozostawiając na uboczu szereg innych, starszych i nowszych pomysłów, które niewątpliwie nie były i nie mogły być zrealizowane, względnie dotyczyły tylko jakichś drobnych zmian w zwykłych metodach. Wyjątek zrobię dla jednej tylko idei, która, choć niezrealizowana nigdy przemysłowo, wzbudza zainteresowanie oryginalnością koncepcji. Jest to myśl otrzymywania odcinków niteczek wprost z wiskozy. Jeden z patentów L. Fessmanna, (22) jeszcze z 1918 r., zaleca dla otrzymywania „sztucznej bawełny" perjodyczne obrywanie niteczek w kąpieli, a to w ten sposób, że wytwarza się przerwy w przechodzeniu wiskozy przez otworki zapomocą okresowego obniżania ciśnienia, pod którem przetłacza się wiskozę; takie urywanie nadaje włoskom pożyteczne dla przędzenia ostre końce. Inny patent (23) tego samego wynalazcy zaleca okresowe obrywanie ciągłych niteczek w kąpieli zapomocą odpowiedniego urządzenia mechanicznego, np. wiatraczka z ostremi zakończeniami, obracającego się u wylotu otworków i urywającego niteczki za każdem uderzeniem ramienia: długość włosków zależy od szybkości obrotu wiatraczka, same zaś włoski posiadają pożądane ostre zakończenia. Patent (24) F. Ferranda modyfikuje pierwotną myśl Fessmanna w ten sposób, że strumień wiskozy, dochodzący do filjerki, ma być zapomocą specjalnego urządzenia przerywany w ściśle prawidłowy sposób strumieniem gazu lub lekkiej cieczy tak, że wytwarza się odrazu włoski pożądanej długości. Produkt wprost z filjerki wpada do rurki, przez którą strumień kwaśnej kąpieli przenosi go do przewodu, zbierającego produkt z wszystkich filjerek maszyny.

Wspomnieć jeszcze należy o szeregu artykułów w pismach fachowych na temat produkcji sztucznych włókien ciętych. Najwięcej ich (25) ukazało się w latach powstawania obecnej wielkiej produkcji sztucznego przędziwa, t. j. w 1929 — 1931 r.

Fabrykacja „Textry" (sztucznej bawełny), produktu Tomaszowskiej Fabryki Sztucznego Jedwabiu, rozpoczęta w 1930 r., opiera się na własnem doświadczeniu i własnych ulepszeniach tej firmy, będąc w ogólnym zarysie odmianą metody ciągłej produkcji.

W myśl powyższego, obecny sposób wytwarzania sztucznych włókien ciętych przedstawia się następująco. Masę celulozowo-siarczynową poddaje się działaniu około 18%-go ługu sodowego w temperaturze 16° — 20° w ciągu 1—2 *godz*, odprasowuje się do trzykrotnego (lub nieco tylko większego) ciężaru początkowego, szarpie się w ciągu kilku godzin do zniknięcia wszelkich większych grudek i poddaje parodniowemu dojrzewaniu. Dojrzałą alkalicelulozę zadaje się siarczkiem węgla w ilości około 30% ciężaru pierwotnego masy celulozowej i miesza się podczas reakcji powstawania ksantogenianu, trwającej 2 — 3 godziny. Po usunięciu nadmiaru wolnego siarczku węgla zapomocą strumienia powietrza, „ksantat" rozpuszcza się w takiej ilości 4%-owego ługu sodowego, aby otrzymać wiskozę, zawierającą 6 — 8% celulozy i 6—7% całkowitego (wolnego i związanego) *NaOH*. W ciągu parodniowego dojrzewania wiskozy odbywa się kilkakrotna filtracja jej przez coraz to gęściejsze tkaniny, mająca na celu zapobiegnięcie zatykaniu się maleńkich (ok. 0,07 *mm*) otworków filjerek. Zanieczyszczenia masy celulozowej, jak hemiceluloza (pozostała w alkalicelulozie naskutek zbyt słabego jej wyprasowania), oraz cząstki celulozy niesksantogenowanej wywołują poważne trudności przy filtrowaniu wiskozy. Z tego powodu konieczna jest przedewszystkiem znaczna czystość i równomierność surowca celulozowego. Własności te, jako też ścisłe przestrzeganie stałości stosunków ilościowych, czasów i temperatur poszczególnych operacyj, są koniecznym warunkiem otrzymania takiej wiskozy, z której można wyprodukować dobre sztuczne przędziwo.

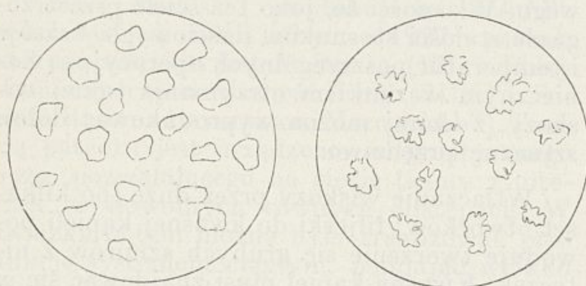
Wtłaczanie wiskozy przez duże (po kilkaset otworków) filjerki do kwaśnej kąpieli powoduje tworzenie się grubych sznurów z niteczek. Kwaśna kąpiel musi znajdować się w bardzo intensywnym obiegu, ażeby stężenie soli, zwłaszcza zaś kwasu, nie spadało wpobliżu niteczek zbyt nisko, mimo znacznego dopływu wiskozy. Praktykuje się jeszcze niekiedy nawijanie nici na wrotki, a to w ten sposób, że jedna wrotka odbiera produkt z kilku sąsiednich filjerek, przeważnie jednak nici z całej maszyny zbiera się w jedną taśmę, obejmującą kilka lub kilkadziesiąt tysięcy pojedyńczych niteczek. Musi ona mieć drogę, dostateczną dla całkowitego „utrwalenia się" niteczek, gdyż proces ten w samej kąpieli zaledwie się rozpoczyna. Należy przytem zauważyć, że taśma porusza się z tą samą szybkością, co nitki jedwabiu, wynoszącą 60 — 100 *m/min*. Taśma ta bywa albo nawijana na dużą wrotkę, albo też odrazu krajana. W pierwszym wypadku, podobnie jak i przy małych wrotkach, nawija się pasmo odpowiedniej długości, poczem taśmę odcina się i przerzuca na inną wrotkę. Pasma wypłókuje się od kwasu, soli i siarczku węgla, poczem tnie się na odcinki równej długości. W drugim natomiast

wypadku płócze się produkt już pocięty. Tak czy inaczej, desulfuracja, bielenie i specjalne ostateczne wykończenie, mające na celu zwiększenie wzajemnej adhezji włosków, wykonywane są już po ich pocięciu, przyczem przędziwo jest przenoszone mechanicznie kolejno przez wszystkie kąpiele. Wreszcie przędziwo zostaje wysuszone i doprowadzone do pożądanego stopnia nawilżenia.

Poważną trudność przedstawia osiągnięcie równego pokrajania. W tym celu konieczne jest, aby niteczki w taśmie były równomiernie ułożone i jednakowo naprężone.

W praktyce dobre przędziwo winno wykazywać zaledwie 5%-owe odchylenia od obranej normy długości włoska; przy większych różnicach przędzenie nastręcza znaczne trudności, wyprodukowana zaś przędza jest pośledniego gatunku.

Sztuczne przędziwo dla maszyn bawełnianych składa się z włosków o grubości 1 lub 2 deniers, o długości zaś przeważnie 35 lub 40 *mm*. Kształt przekroju włosków, widziany pod mikroskopem, bywa różny, w zależności od warunków koagulacji i utrwalenia niteczek, szczególnie zaś od składu kwaśnej kąpieli. Załączone rysunki 1 i 2 ilustrują dwa zasadnicze typy przekrojów znajdującego się w handlu



Rycina 1 i 2.

przędziwa. Przędza, jaką się otrzymuje, może osiągnąć każdy, dowolnie wysoki numer, jaki otrzymuje się z bawełny, t. j. może być równie cienka, jak bawełniana. Dla charakterystyki wytrzymałości na rozerwanie podam cyfry, otrzymane dla przędzy Nr. 32 ang., wyrażone sposobem, przyjętym dla sztucznego jedwabiu, t. j. w przeliczeniu na grubość 1 denier: wynosi ona w stanie suchym (normalna wilgotność powietrza) 1,08 *g*, a w stanie nawilżonym 0,52 *g;* tak zwane wydłużenie (procentowy przyrost długości przy wyciąganiu na sucho aż do chwili rozerwania) przędzy równe jest 14. Wytrzymałość taka jest zupełnie wystarczająca. Wytrzymałość przędzy, rodzaj połysku i dotyk otrzymywanych tkanin (czy innych wyrobów) decydują o wartości każdej przędzy. Źródłem wielu zalet przędzy ze sztucznego przędziwa jest jej „cienkoprzędność" (cienkość włosków). Przędza taka daje tkaniny lub wyroby dziane o łagodnym, szlachetnym połysku, przewyższające odpowiednie wyroby bawełniane, a pod pewnemi względami i sztuczno-jedwabne. Przędza o wysokim skręcie (t. zw. krepowa), podobnie jak krepa sztuczno-jedwabna, zastępuje drogą krepę z jedwabiu naturalnego. Tkaniny z krepy ze sztucznego przędziwa odznaczają się miękkością, oraz odpornością na gniecenie. Odporność tę zawdzięczają one odrębnej strukturze przędzy. Przędza z ciętych włókien sztucznych jest pozatem dobrym izolatorem cieplnym (pomiędzy cienkiemi włoskami zatrzymują się znaczne ilości powietrza), co pozwala na używanie jej do zimowych wyrobów dzianych i pończoch zamiast przędzy wełnianej. Podobnie jak wełna, w przeciwieństwie do bawełny, przędza ze sztucznego przędziwa chłonie pot. Na wypadek odcięcia dowozu bawełny sztuczne przędziwo może zastępować ją całkowicie w zwykłych tkaninach bieliźnianych (koszule, prześcieradła). Wreszcie, możność łączenia z wełną i jedwabiem naturalnym daje szerokie pole dla efektów farbiarskich.

W ubiegłym roku pojawiło się pod nazwą „Argona" sztuczne przędziwo, dające się przerabiać na maszynach wełnianych w zakresie wszelkich grubości nitki. Celem jednak nie jest naśladowanie wełny, a otrzymanie produktu o nowych własnościach. Łączy on puszystość i lekkość wełny z połyskiem, zrezygnowano bowiem z matowania powierzchni i karbowania przędziwa, co dawniej pochłonęło bezowocnie tyle wysiłków i środków pieniężnych. Produkt ten złożony jest z grubych (5 deniers) włosków o długości 160 *mm*. (Zauważyć należy, że w razie potrzeby obecnie daje się z łatwością osiągnąć dowolny stopień zmatowania jakiegokolwiek przędziwa przez wprowadzenie do wiskozy odpowiednich dodatków, co dla jedwabiu praktykowane jest na szeroką skalę).

Istnieje też sztuczne przędziwo przeznaczone dla przeróbki na maszynach lnianych (sztuczny len). Pojawiło się ono na rynku pod nazwą „Lintex". Przędziwo to złożone jest z grubych (6 deniers) włosków długości 500 *mm*. Odznacza się sztywnym dotykiem i silnym połyskiem. Daje się prząść oddzielnie lub razem z lnem naturalnym na maszynach lnianych, przyczem można otrzymać przędzę o dowolnej grubości. Efekty, jakie można otrzymać w tkaninach lnianych zapomocą tego rodzaju sztucznego przędziwa, przy jednoczesnem potanieniu tych tkanin, pozwalają na wprowadzenie nowych zastosowań dla lnu naturalnego. Otrzymuje się przytem produkt uszlachetniony. Połączenia takie nadają się szczególnie do wyrobu t. zw. artykułów mody.

Dla zilustrowania obecnego znaczenia rosnącej wciąż produkcji sztucznych włókien

ciętych interesujące byłoby zapoznanie się ze statystyką światową za kilka lat ostatnich. Danych tego rodzaju jednak brak, ograniczę się więc do podania, w jakim stopniu wzrost polskiej produkcji sztucznego przędziwa (od 1932 r. — na wielką skalę) obniżył zbędny import tego produktu z zagranicy. W statystyce handlu zagranicznego, prowadzonej przez Główny Urząd Statystyczny, figuruje on w poz. 1115, jako ,,czesanka odpadków jedwabnych i wata", i przedstawia się następująco:

Rok	1927	325	kwintali	—	wartość	w Zł.	200.000.—
„	1928	3058	„	—	„	„	1.525.000.—
„	1929	2044	„	—	„	„	1.536.000.—
„	1930	5930	„	—	„	„	4.217.000.—
„	1931	5467	„	—	„	„	3.353.000.—
„	1932	54	„	—	„	„	4.000.—
„	1933	820	„	—	„	„	313.000.—

Jak widzimy krajowy przemysł sztucznego przędziwa zdołał w zupełności zaspokoić nowe potrzeby przemysłu włókienniczego, który obecnie zużywać musi znaczne ilości tego półproduktu, aby zadowolić swoiste wymagania szerokich sfer ludności.

Należy również pamiętać, że na wypadek odcięcia dowozu bawełny sztuczne przędziwo może ją skutecznie zastąpić przy fabrykacji płócien koszulowych i prześcieradłowych. Tem samem przemysł ten, w oparciu o przyszłą krajową produkcję masy celulozowej, odpowiedniej dla produkcji przędziwa wiskozowego, stałby się jednym z koniecznych warunków samowystarczalności państwa na wypadek wojny.

Streszczenie.

Wyjaśniono genezę koncepcji wytwarzania sztucznych włókien ciętych, czyli sztucznego przędziwa i różnicę między niem, a sztucznym jedwabiem, wskazując przytem na odrębność wymagań, stawianych włóknom ciętym. Po omówieniu strony chemicznej i koloido-chemicznej procesu wiskozowego, oraz zastosowania go do produkcji sztucznego jedwabiu, rozpatrzono literaturę patentową, dotyczącą sposobów wytwarzania sztucznego przędziwa w ich rozwoju historycznym, a także przedstawiono dawniejsze próby i wysiłki Tomaszowskiej Fabryki Sztucznego Jedwabiu w tym kierunku. Opisano mianowicie: francuski sposób otrzymywania ,,sztucznej wełny"; pierwsze propozycje, dotyczące wytwarzania cienkich włosków (sztuczny ,,schappe"); niemiecki wojenny surogat wełny (,,Stapelfaser") i próby jego ulepszenia; powstanie współczesnego przędziwa sztucznego dla maszyn przędzalniczych bawełnianych i przekształcenie sposobu jego fabrykacji na system ciągły (ze szczególnem uwzględnieniem „Sniafilu" i ,,Vistry"); bezowocne próby upodobnienia gotowego przędziwa do wełny; niezrealizowane dotychczas przemysłowo koncepcje bezpośredniego otrzymywania krótkich włosków. W dalszym ciągu podano w zarysie obecny sposób fabrykacji ciętych włókien, biorąc za podstawę fabrykację krajowej ,,Textry". Scharakteryzowano własności obecnego przędziwa sztucznego dla maszyn przędzalniczych bawełnianych, wełnianych i lnianych oraz otrzymywanych zeń rodzajów przędzy, a także zastosowanie przędzy i własności tkanin i innych wyrobów. Wskazano na znaczenie, jakie miała polska wytwórczość sztucznego przędziwa dla zupełnego nieomal usunięcia importu tego półproduktu, a także na dalsze możliwości rozwoju tej nowej gałęzi przemysłu w Polsce i na całym świecie, wreszcie na rolę jej w zabezpieczeniu samowystarczalności państwa na wypadek wojny.

LITERATURA.

1. Pat. austr. 55749, franc. 410776, szwajc. 54646, amer. 1128624, ang. 7748/1910, szwed. 34229.
2. Pat. franc. 466292 i 620985, szwajc. 71446 i 121072, ang. 121734 i 263727, niem. 370444, amer. 1664319.
3. Pat. franc. 663171 (z dodatkowym 360512), 669841, 692665, 718739, 733717; pat. ang. 352692.
4. Pat. niem. 266140, franc. 438131 z dod. 15399, ang. 5386/1912, belg. 243409, amer. 1164084, szwajc. 59118.
5. Pat. niem. 312304, 389394, 402405, 403845, 405002; szwajc. 84238, 85532, 100143; ang. 135205, 135206, 152349, 152350, 152351, 181330, austr. 92478, 98833; franc. 518409, 518410 i dod. 26297; amer. 1383742, 1428246; norw. 30398, 32408; hol. 8739.
6. Pat. niem. 438236.
7. Pat. amer. 1437341; szwajc. 100443, 102241; franc. 545680.
8. Pat. niem. 341833, 343723; ang. 163312; austr. 88289; norw. 34532; szwajc. 92664; franc. 529346.
9. Pat. franc. 531644.
10. Pat belg. 348499, 357415; ang. 286302, 286603, 304667; amer. 1728682; franc. 646826, 657358.
11. Pat. ang. 275540.
12. Pat. franc. 625049.
13. Pat. franc. 681879.
14. Pat. franc. 726149.
15. Pat. niem. 319839.
16. Pat. niem. 456668; norw. 45382; ang. 239605, 260935, 264428, 266367; szwed 67314; szwajc. 115512, 124324; franc. 622307, 629180.
17. Pat. niem. 468315; belg. 350635; szwajc. 132573; amer. 1723998.
18. J. Lindenmeyer, Die Stapelfaser Sniafil, München i Berlin, 1931.
19. M. Halama. Rayon Record, 4, 1183, (1930).
20. Pat. ang. 282776; franc. 627352; włoski 265663.
21. Pat. niem. 573340, 575434.
22. Pat. niem. 319079.
23. Pat. niem. 319280.
24. Pat. ang. 308645; niem. 494448; austral. 17993/1929.
25. Russa. (Revue Universelle des Soies et Soies Artificielles): R. de Chappelaine, 4, 7, 347 (1929); Anoni-

mowo 5, 1833 (1930); A. du Maine 5, 577, 1131, 2037 (1930); Anonimowo 8, 1015 (1933). — Referat z artykułu H. Gisdakisa w Silk J.: Russa. 4, 1567 (1929). — Rayon Record (początkowo — The Artificial Silk World): Anonimowo 1, 296, (1928): A. Fath 2, 537 (1929): M. Halama 4, 1183 (1930); Anonimowo 4, 1241 (1930); Anonimowo 6, 155 (1932). — Referat z artykułu Sisley'a w Revue gén. des mat. color.: Rayon Record. 4, 1355 (1930); 5, 119, 308 (1931); W. F. Richter. Chem. Zentr. II. 1946, (1933).

RÉSUMÉ.

L'auteur explique l'origine des efforts tendant á étabir une production de tissus à brins courts (coupés), artificiels en indiquant les propriétès particuliéres qu'on demande aux brins coupés. Après avoir donné un aperçu de la partie chimique et colloido-chimique du procédé de viscose et de son application à la production de la soie artificielle, l'auteur passe en revue de nombreux brevets sur les procédés de fabrication des filés artificiels et leur suite historique, en mentionnant les essais et les efforts d'ancienne date de la Fabrique de Soie Artificielle de Tomaszów. Il donne la description: du procédé français de production de la „laine artificielle", des premiéres propositions concernant la production de brins fins (schappe artificiel), de „l'Ersatz" fabriqué pendant la guerre en Allemagne (Stapelfaser) et les efforts de perfectionner leur fabrication, des origines des filés artificiels modernes destinés à être travaillés sur des métiers à filier du coton et de la transformation du procédé en precédé continu en tenant particuliérement compte) du „Sniafil" et de la „Vistra") des échecs dans la production de la „laine artificielle", de l'idée jusqu à présent non réalisée de la production directe de brins courts sur une échelle industrielle. L'auteur expose ensuite la production actuelle de brins coupés, en se basant sur le produit polonais „Textra" et donne les caractéristiques des filés artificiels destinés à être travaillés sur des métiers à filer du coton et de la laine en indiquant les propriétés de ces filés, leurs applications, les propriétés des étoffes et d'autres produits. En mentionant l'influence de la production polonaise de filés artificiels sur l'élimination presque totale des importations et les possibilités d'un développement futur de cette nouvelle industrie en Pologne et dans le monde entier, il souligne le rôle des usines qué garantissent l'indépendance du pays en cas de guerre.

O reakcji siarczanu wapnia ze składnikami gliny

Sur la réaction du sulfate de calcium avec les composants de l'argile

Józef ZAWADZKI i Zdzisław SOBIERAJ

Zakład Technologji Chemicznej Nieorganicznej Politechniki Warszawskiej
Laboratorjum do badania cementu z fundacji imienia Juljusza, Bolesława i Bronisława Eigerów

Nadeszło 7 czerwca 1934

Doświadczenia omówione w pracy niniejszej zostały wykonane już przed czterema laty. Wstrzymywaliśmy się narazie z ogłoszeniem wyników, pragnąc je uzupełnić pomiarami, wykonanemi w skali półtechnicznej w laboratoryjnym piecu obrotowym. Przeprowadzenie tych doświadczeń uległo jednak zwłoce, wzrosło natomiast zainteresowanie zagadnieniem otrzymywania cementu z gipsu[1]); krótkie streszczenie wyników naszych pomiarów będzie więc może dzisiaj na czasie.

Próby użytkowania gipsu do wytwarzania kwasu siarkowego podjęte w okresie wojny światowej opierały się na skąpym bardzo materjale doświadczalno-teoretycznym, dotyczącym warunków rozkładu i reakcyj siarczanu wapnia.

Pierwsze bardziej systematyczne studja nad redukcją siarczanów przeprowadził dopiero w roku 1920 Riesenfeld[2]). Począwszy od tego roku jeden z nas z gronem współpracowników w szeregu prac zbadał warunki rozkładu $CaSO_4$ i przebiegu jego reakcji z substancjami redukującemi i poraz pierwszy wyznaczył prężności rozkładowe $CaSO_4$ oraz warunki równowagi układów zbudowanych z CaO, SO_2 i siarki[3]). Pomiary pani Marchal[4]) wykonane jednocześnie z pierwszemi naszemi pomiarami prężności rozkładowej, nie dały, podobnie jak nasze pierwsze doświadczenia, istotnych prężności rozkładowych $CaSO_4$, natomiast pomiary Terresa[5]) potwierdziły naogół nasze badania nad $CaSO_4$, wyniki doświadczeń zaś Schencka i współpracowników[6]) nad układem CaS, $CaSO_4$, CaO, SO_2 i S_2 są zgodne ze znalezionemi przez nas wielkościami.

---

[1]) Rojak, Gerszman, Miłosławski i Nagierowa. Żurnał Chim. prom. (ros.), Nr. 7, 35, (1933).

[2]) Riesenfeld J. prakt. Chem. 100, 115, (1920).

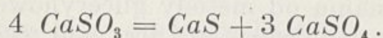
[3]) Zawadzki, Kossak i Narbutt, Przemysł Chem 6, 235, (1921); Zawadzki, Konarzewski, Lichtenstein Szymankiewicz i Wachsztejński, Roczniki Chem. 5, 488 (1925) 6, 120, 236, (1926); Zawadzki, Kowalczewski i Żeromski, Roczniki Chem. 8, 358, (1928); Zawadzki i Kowalczewski Roczniki Chem. 10, 501, (1930); Zawadzki i Syryczyński, Roczniki Chem. 10, 715, (1930); Zawadzki, Morgenstern, Sibera i Bretsznajder, Roczniki Chem. 12, 457, (1932).

[4]) Marchal J. Chim. Phys. 23, 38, (1926).

[5]) Terres Z. angew. Chem. 44, 358, (1931)

[6]) Schenck, Jordan Z. anorg. allg. Chem. 178, 389, (1929); Schenck, Hammerschidt, Z. anorg. allg. Chem. 210, 305, (1933).

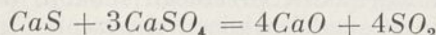
W temperaturze około 600° i wyżej $CaSO_3$ rozpada się według wzoru



$$4\ CaSO_3 = CaS + 3\ CaSO_4\,.$$

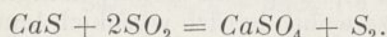
Reakcja ta przebiega z szybkością, dającą się mierzyć[7]), lecz znaczną; odwrócić jej się nie udało, natomiast stwierdzono, że do temperatury koło 525° CaO daje z SO_2 — $CaSO_3$, natomiast powyżej tej temperatury powstaje układ $CaS + 3CaSO_4$.

Siarczek reaguje z siarczanem w temperaturach wyższych według równania



$$CaS + 3CaSO_4 = 4CaO + 4SO_2$$

równanie nie to oddaje jednak faktycznego przebiegu reakcji, ponieważ jednocześnie odbywa się reakcja



$$CaS + 2SO_2 = CaSO_4 + S_2.$$

W stanie równowagi otrzymujemy układ o charakterystycznej dla określonej temperatury prężności rozkładowej, przyczem ściśle określone jest również ciśnienie cząstkowe SO_2 i S_2. W tablicach poniższych zestawiono prężności rozkładowe $CaSO_4$, układu $CaS + 3\ CaSO_4$ ($CaSO_3$)[8]) oraz dla porównania $CaCO_3$.

TABLICA I.

$CaSO_4$

°C	p_{mm}
1180	2,4
1210	3,7
1240	7,2
1255	8,5
1260	9,7
1280	13,4
1303	19,5
1320	23,7
1340	31,2
1363	40,9
1370	47,5

TABLICA II.

$CaS + 3\ CaSO_4$

°C	p_{mm}	$p_{mm\ SO_2}$	$p_{mm\ S_2}$
900	6	4	2
960	24	19	5
980	35	29	6
1000	49	41	8
1020	70	57	13
1040	100	83	17
1060	138	118	20
1080	180	154	26
1100	233	197	36
1120	285	238	47
1140	375	—	—
1160	495	—	—
1180	620	—	—
1200	760	—	—

Jak widać, temperatury odpowiadające jednakowym ciśnieniom rozkładowym różnią się znacznie i są dla $CaSO_4$ o około 300° wyższe niż dla $CaS + 3CaSO_4$, dla $CaS + 3CaSO_4$ zaś o około 300° wyższe, niż dla $CaCO_3$.

Są to wartości o znaczeniu zasadniczem przy porównywaniu przebiegu reakcji otrzymywania cementu z węglanu i siarczanu wapnia. Zestawienie tych liczb nie wyczerpuje jednak oczywiście sprawy z przyczyn następujących: 1) O przebiegu faktycznym reakcji decyduje jej szybkość, która zależy nie tylko od oddalenia od równowagi; 2) Reakcja nie-

7) Nieogłoszone pomiary S. Gocłowskiego.

8) J. Zawadzki, Z. anorg. allg. Chem. **205**, 180, (1932).

TABLICA III

$CaCO_3$ [9])

t° C	p_{mm}
740	53
760	76
780	110
800	157
820	228
840	312
860	428
880	601
900	787

koniecznie musi przebiegać w ten sposób, że najpierw tworzy się CaO, który następnie dopiero reaguje ze składnikami gliny SiO_2, Al_2O_3 i Fe_2O_3, możliwa jest i odbywa się niewątpliwie[10]) reakcja bezpośrednia pomiędzy węglanem, względnie siarczanem wapnia, a tlenkami krzemu, glinu i żelaza. Jaki jest mechanim reakcji bezpośredniej między np. SiO_2 a układem $CaS + 3CaSO_4$ dziś jeszcze nie wiadomo, niewątpliwie trzeba się jednak liczyć z faktem, że wiązanie CaO przez SiO_2 odbywa się łatwiej wtedy, gdy mamy mieszankę SiO_2 z $CaS + 3CaSO_4$, niż gdy jedynemi składnikami mieszanki są $CaSO_4$ i SiO_2, i że CaO nie musi być produktem pośrednim procesu.

Doświadczenia, które podjęliśmy, polegały na ogrzewaniu w piecu elektrycznym przez pewien przeciąg czasu (najczęściej ½ *godz*) w różnych określonych temperaturach próbek o odpowiednio dobranym składzie i na analizowaniu produktów reakcji. Nasuwało się tu oczywiście pytanie, czy wyniki prowadzonego w ten sposób doświadczenia mogą upoważnić do wniosków, dotyczących, przebiegu procesu w skali technicznej, np. w piecu obrotowym. Pewne zastrzeżenia w tej sprawie omówimy później, tu chcemy podkreślić, że zasadniczo można odpowiedzieć na to pytanie w sensie pozytywnym. Dowodzi tego zupełna zgodność doświadczeń laboratoryjnych nad wypalaniem cementu z węglanu wapnia, prowadzonych w sposób analogiczny do naszego np. przez Lorenza w laboratorjum Kühla[11]) z pomiarami w piecu obrotowym, wykonanemi przez Lacey'a i Woods'a, Schrievera i Prüssig'a[12]) oraz przez Łukaszewicza[13]), w laboratorjum naszem na podstawie prób pobieranych z pieca w ruchu i z pieca zaraz po zatrzymaniu w jednej

9) Według nieogłoszonych pomiarów S. Bretsznajdera. Pomiary wykonano nad układem, otrzymanym przez wysycenie częściowe $CaO + CO_2$. Por. J. Zawadzki i S. Bretsznajder, Bull. Acad. Pol. Sci. A 271, (1932).

10) J. Konarzewski, Przemysł Chem. **16**, 165, (1932).

11) Kühl i Lorenz, Zement **18**, 604, (1929).

12) Lacey i Woods, J. Ind. Eng. Chem. **21**, 1124 (1929). Schiever i Prüssig, Zement **18**, 886, (1929).

13) Konarzewski i Łukaszewicz, Przemysł Chem. **16**, 62, (1932).

z cementowni polskich. Przy zestawianiu wyników prac opartych na pobieraniu prób z pieca obrotowego korzystano z bardzo starannych pomiarów temperatury w różnych częściach pieca, wykonanych przez Nackena[14]).

W próbkach wypalanych przez ½ *godz* w piecu laboratoryjnym w określonej temperaturze i w próbkach wyjmowanych z pieca obrotowego z miejsc, gdzie panuje ta sama mniej więcej temperatura znajdowano te same w przybliżeniu stosunki nierozłożonego $CaCO_3$, wolnego CaO i CaO związanego ze składnikami gliny na krzemiany, gliniany i żelaziny, a więc to samo stadjum reakcji. Zgodności powyższej nie można było z góry przewidzieć. W doświadczeniu laboratoryjnem cały czas wypalenia trwa ½ *godz*, przyczem kilka minut traci się na ogrzanie tygla z mieszanką do temperatury pieca, (reakcje endotermiczne opóźniają osiągnięcie temperatury pieca). W piecu obrotowym czas przebywania w sferze temperatur bliskich wybranej temperaturze pieca laboratoryjnego jest przynajmniej blisko wylotu pieca (temperatury najwyższe) w przybliżeniu ten sam, natomiast czas podgrzewania naogół znacznie dłuższy. Czas przesuwania się mieszaniny reagującej w piecu obrotowym o metr bieżący wynosi średnio 1,6 — 2,7 *min*, sfera najwyższych temperatur obejmuje około 10 *m*, produkt przebywa tam zatem powyżej 15, poniżej 30 *min*. W sferze tej według pomiarów Nackckena temperatura klinkru wynosi od 1250° do 1360° (w rzeczywistości jest zapewne nieco wyższa).

We wszystkich pracach powyżej podanych śledzono, jak wspomnieliśmy, przebieg reakcji, oznaczając w mieszaninie reagującej 1) całkowitą ilość wapnia, 2) Ca w postaci węglanu, 3) w postaci wolnego CaO i z różnicy 4) w postaci związków z SiO_2 względnie Al_2O_3 i Fe_2O_3. Możność przeprowadzenia dokładnych pomiarów, które pozwoliły rzucić bardzo dużo światła na proces wypalania cementu, zawdzięczamy opracowaniu dobrych metod oznaczania tak zwanego wolnego wapna. W Europie Zachodniej i Ameryce stosuje się t. zw. metodę glicerynową. Po szczegółowych studjach tej metody w naszej pracowni i próbach jej ulepszenia zdecydowano się podjąć opracowanie nowej własnej metody, co zostało uskutecznione przez Konarzewskiego i Łukaszewicza[15]. Metoda naszego laboratorjum, oparta na rozpuszczaniu CaO w mieszaninie fenolu i alkoholu absolutnego, daje wyniki bardzo zgodne, jest stanowczo prostsza i łatwiejsza w wykonaniu od metody glicerynowej; przy studjach nad cementem, oraz nad reakcjami, gdzie jeden z produktów występuje jako wolne CaO, oddaje znakomite usługi. Ostatnio stosujemy ją z powodzeniem również do badania procesu wiązania cementu i jego składników np. $3CaO . SiO_2$, gdzie udało się nam stwierdzić, w miarę przebiegu procesu wiązania, początkowo wydzielanie się wolnego $Ca(OH)_2$ aż do pewnego maksymum, zależnego od warunków przebiegu reakcji, później stopniowy spadek, a więc wchodzenie $Ca(OH)_2$ z powrotem w reakcję, oczywiście nie będącą odwróceniem jego powstawania. W doświadczeniach nad reakcją powstawania cementu z gipsu sprawa analizy komplikuje się o tyle, że wobec bardzo wysokich temperatur rozkładu $CaSO_4$ nawet wobec SiO_2, Al_2O_3 i Fe_2O_3, staramy się przebieg procesu ułatwić, stwarzając warunki dla powstania układu łatwiej się rozkładającego i reagującego, a więc dla układu $CaS + 3CaSO_4$, tworzącego się przez redukcję częściową węglem $CaSO_4$. W mieszaninie reagującej Ca występuje wobec tego w postaci $CaSO_4$, CaS, CaO oraz związków z SiO_2, Al_2O_3 i Fe_2O_3, które łącznie oznaczamy z różnicy. Do oznaczania CaS i $CaSO_4$, oraz całkowitego wapnia, stosowaliśmy metody opisane w pracach dawniejszych[16]), pozatem doświadczenia prowadzone były w sposób opisany w pracy Konarzewskiego[17]).

Ogrzewanie należy prowadzić w atmosferze beztlenowej, lub celem zbliżenia się do warunków technicznych pieca obrotowego w atmosferze mieszaniny CO_2 i N_2 odpowiadającej składowi spalin, z pewną ilością tlenu. Dlatego też tygielek z mieszanką reagującą umieszczano w dużej pionowej od dołu zamkniętej rurze pieca elektrycznego silitowego, ogrzanego uprzednio do temperatury doświadczenia i wprowadzano z dołu odpowiedni gaz z butli. Trzeba się tu liczyć z zasysaniem pewnych niewielkich ilości powietrza przez nieszczelności w miejscu doprowadzenia rurki z gazem i termoelementu; wrócimy do tej sprawy przy omawianiu wyników doświadczeń.

Do sporządzania mieszanek z odczynników czystych stosowano chemicznie czyste preparaty Kahlbauma $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, SiO_2, Al_2O_3 i Fe_2O_3, do sporządzenia mieszanek technicznych kredę o zawartości 99,93 $CaCO_3$, gips alabastrowy 99,9 $CaSO_4$ (w przeliczeniu na preparat odwodniony) i glinę o składzie:

[14]) Nacken, Zement (1920) Nr. 6, 7, 8, (1921). Prot. d. Ver. Portland-Zement-Fabrikanten, 181 (1921); Nacken i Schoppe, Zement 581, (1921).

[15]) Konarzewski i Łukaszewicz, Przemysł Chem. **16**, 62, (1932). Zement **21**, 533 (1932). Zawadzki i Łukaszewicz, Roczniki Chem. **11**, 154, (1931).

[16]) Zawadzki, Konarzewski, Lichtenstein, Szymankiewicz i Wachsztejński, Roczniki Chem. **5**, 490, (1925).

[17]) Konarzewski, Przemysł Chem. **16**, 165, (1932)

SiO_2 . . . 56,4% $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ . . . 22,9%
CaO . . . 3,6% MgO . . . 0,9%

Strata przy prażeniu 15,9% (tytan łącznie z krzemionką). Pozatem do mieszanek siarczanowych brano węgiel z cukru nie dający po spaleniu żadnej praktycznie pozostałości.

Skład mieszanek wyjściowych, otrzymanych z odczynników czystych obliczano na podstawie ilości wziętych odczynników, skład mieszanek technicznych na podstawie analizy sporządzonej mieszanki. Przy podawaniu składu mieszanek uwzględniano CaO, SiO_2, sumę $Al_2O_3 + Fe_2O_3$, węgiel i spółczynnik hydrauliczny, to znaczy stosunek wagowy

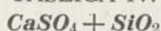
$$\frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

W wynikach doświadczeń zestawiono procenty CaO znalezione w postaci różnych związków.

Mieszanki sporządzano naogół w ten sposób, że próbę po zmieszaniu składników mielono przez 6 *godz* w młynie kulowym na mokro, szlamowano, przesiewano przez sito (4900 oczek na cm^2), odwadniano w temperaturze 250° i analizowano. Uwagi specjalne podajemy przy omówieniu poszczególnych tablic.

Należy zaznaczyć, że w doświadczeniach naszych braliśmy naogół nieco więcej węgla, niż się dodaje np. w fabryce Bayera w Leverkusen. Jeżeli pomimo to, jak zobaczymy, nie znajdowaliśmy naogół w produkcie wypalonym w temperaturze 1400° względnie 1450° nawet śladów CaS, to tłumaczy się różnicą warunków pracy w piecu obrotowym i w naszych doświadczeniach. W fabryce w Leverkusen nie odrazu otrzymano dobry cement, dane w literaturze nie zawsze pod tym względem zgadzają się ze sobą, początkowo mówiono, że cement nie dorównywa zwykłemu cementowi portlandzkiemu, później (Waeser[18]) głoszono, że jest nawet od niego lepszy. W próbce, którą jeden z nas pobrał przy zwiedzaniu fabryki w roku 1928, znaleziono 0,25% CaS; CaS uważany jest za szkodliwy składnik cementu, i nawet tak niewielką ilość należało uważać za pewną wadę.

TABLICA IV.

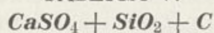


$CaSO_4 + SiO_2$

CaO . . 33,71% SiO_2 . . 18,12%
Spółczynnik hydrauliczny . . . 1,86
Czas ogrzewania 30 *min.*

Temperatura	CaO w nierozł. $CaSO_4$	CaO wol.	CaS	CaO w związkach
1000°	100	0	0	0
1100°	100	0		0
1200°	93,78	0	0	6,22
1300°	60,54	0	0	30,46
1400°	48,25	0	0	51,75
30 *min* + 30 *min* 1300°—1400°	45,00	0	0	55,00

TABLICA V.

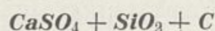


$CaSO_4 + SiO_2 + C$

CaO . 32,54% SiO_2 . 17,49% C . . . 3,47%
Spółczynnik hydrauliczny . 1,85
Czas ogrzewania 30 *min.*

Temperatura 0°	CaO w $CaSO_4$	CaO wolne	CaS	CaO w związkach
1100	79,63	0	0	20,37
1200	72,26	0	0	27,74
1300	50,99	0	0	49,01

TABLICA VI.



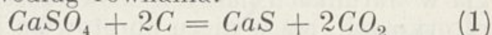
$CaSO_4 + SiO_2 + C$

CaO . 31,46% SiO_2 . 16,91% C . . . 6,72%
Spółczynnik hydrauliczny . 1,85
Czas ogrzewania 30 *min.*

Temperatura	CaO w $CaSO_4$	CaO w CaS	CaO wol.	CaO związk.
600°	100	—	—	—
700°	97,24	—	—	2,76
800°	94,89	—	—	5,11
900°	79,88	10,05	1,11	8,96
1000°	66,63	13,47	1,60	18,30
1100°	46,29	12,84	2,13	38,74
1200°	31,70	2,01	24,76	41,53
1300°	20,33	0,52	12,67	66,48
1350°	11,80	0	6,06	82,14

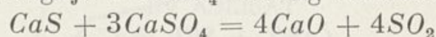
Należało się spodziewać, że celem niedopuszczenia do pozostania CaS w gotowym produkcie, należy brać do mieszanki jak najmniej węgla.

Ilość 6,37% C na 31% CaO stanowi mniejwięcej połowę ilości węgla potrzebnej do reakcji według równania:



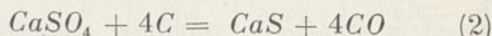
$$CaSO_4 + 2C = CaS + 2CO_2 \qquad (1)$$

CaS reaguje z $CaSO_4$ według równania

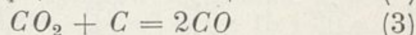


$$CaS + 3CaSO_4 = 4CaO + 4SO_2$$

jeżeliby zatem produktem redukcji $CaSO_4$ węglem był tylko CO_2, to mielibyśmy CaS za dużo i związek ten pozostałby w gotowym produkcie, obliczenie spółczynnika hydraulicznego byłoby niedokładne. Równanie (1) nie jest jednak słuszne, musimy się liczyć jeszcze z reakcjami następującemi:



$$CaSO_4 + 4C = CaS + 4CO \qquad (2)$$



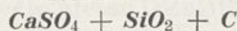
$$CO_2 + C = 2CO \qquad (3)$$

W rzeczywistości przy redukcji $CaSO_4$ wę-

[18]) Waeser, Handbuch d. Schwefelsäurefabrikation t. I, 783, (1930). Por. W. J. Müller Z. angew. Chem. 169, (1926).

glem otrzymujemy zawsze CO obok CO_2, stąd widoczne jest, że ilość węgla w praktyce musi być większa niż odpowiadająca równaniu (1), mniejsza niż według równania (2). Stosunek CO_2 do CO będzie zależny od warunków pracy (równowagi w warunkach technicznych czy to pieca obrotowego, czy doświadczeń laboratoryjnych nie osiągamy). Przy rozpatrywaniu procesu wypalania cementu z gipsu musimy się jednak jeszcze liczyć z tem, że gazy spalinowe w piecu obrotowym zawierają nieco tlenu. Tlen ten zużywać się będzie na utlenianie powstającego CO, który, gdyby tlenu nie było, mógłby częściowo działać jako środek redukcyjny; wpłynie to oczywiście na zwiększenie ilości potrzebnego węgla. Z drugiej strony zapewne, jak to wynika zresztą i z doświadczeń naszych, całkowity rozkład $CaSO_4$ może nastąpić przy wypalaniu nawet wtedy, gdy CaS powstanie nieco mniej, niżby odpowiadało stosunkowi $CaS : 3CaSO_4$. W piecu obrotowym, gdzie gazy ogrzewające idą w przeciwprądzie do stałych substratów reakcji i dłuższy czas pozostają w piecu, mamy wyrównywanie ich składu; przedewszystkiem zaś istnieje możliwość, że CO, powstający z CO_2 i C drogą reakcji (3) lub z redukcji $CaSO_4$ węglem w częściach pieca bliższych wylotu, po drodze może działać jeszcze jako środek redukujący i, zarówno z tego powodu, jak z powodu obecności tlenu w gazach spalinowych jako taki nie uchodzi (w niskich temperaturach, a więc bliżej wlotu pieca równowaga między CO, CO_2 i C przesuwa się na korzyść CO_2). W warunkach naszego doświadczenia laboratoryjnego gazy spalinowe przepuszczane przez rurę, w której znajduje się tygielek z wypalonym cementem, w małej części i krótko tylko stykają się z substancją stałą, jeżeli więc z jakiegokolwiek powodu powstanie CO, to jest on dla reakcji przeważnie stracony. Konsekwencją tego musi być większe zużycie węgla w warunkach naszych doświadczeń laboratoryjnych, niż w piecu obrotowym i o tem oczywiście trzeba pamiętać, gdy się pragnie z doświadczeń tych wyprowadzać wnioski. Również zawartość tlenu w przepuszczanych przez nas gazach mogła podlegać pewnym wahaniom z powodu prostej bardzo aparatury, gdzie zasysanie niewielkich ilości powietrza przez gaz przepuszczany nie było wykluczone.

TABLICA VII.



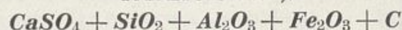
$CaSO_4 + SiO_2 + C$

CaO... 31,14%; SiO_2... 16,54%; C... 7,84%

Spółczynnik hydrauliczny . . . 1,88. Czas ogrzewania 30 *min*.

Temperatura 0° C.	CaO w $CaSO_4$	CaO wolne	CaO w CaS	CaO w związkach
600	100	0	0	0
700	88,88	0	0	11,12
800	79,15	0,13	0	20,72
900	65,43	0,24	2,67	31,66
1000	44,48	0,36	3,13	52,03
1100	37,06	0,40	0,59	61,95
1200	18,15	0,56	0,16	81,13
1300	3,61	0,70	0,06	95,58
1400	0	0,42	0	99,58

TABLICA VIII[1]).



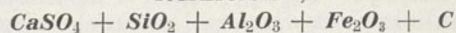
$CaSO_4 + SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3 + C$

Czas ogrzewania 25 *min*. Temperatura 1450°.

Skład mieszanki	CaO w $CaSO_4$	CaO wolne	CaS	CaO w związk.
CaO—33,13% SiO_2—11,64% Al_2O_3—2,95% Fe_2O_3—1,41% C—3,55% spł. hydr. 2,07	2,16	4,79	0	93,05
CaO—32,44% SiO_2—11,40% Al_2O_3—2,86% Fe_2O_3—1,38% C—5,56% spł. hydr. 2,07	0	0,5	0,16	99,34

[1]) pomiar K. Wojtowicza.

TABLICA IX[2]).



$CaSO_4 + SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3 + C$

CaO . . . 32,56% SiO_2 . . . 11,45% Al_2O_3 . . . 2,90% Fe_2O_3 . . 1,39% C . . . 5,21%

Spółczynnik hydrauliczny . . . 1,85

Czas ogrzewania i temperatura	CaO w $CaSO_4$	CaS	CaO wolne	CaO w związkach
1400 (25 *min*)	0,2	0	2,8	97,00
1450 (20 *min*)	0,5	0	2,3	97,20
1450 (40 *min*)	0	0	0,9	99,10

[2]) pomiar S. Wejcherta.

TABLICA X.

Gips odwodniony + glina

CaO . . 31,48% $SiO_2 + R_2O_3$ . . 16,87% C . . 6,73%

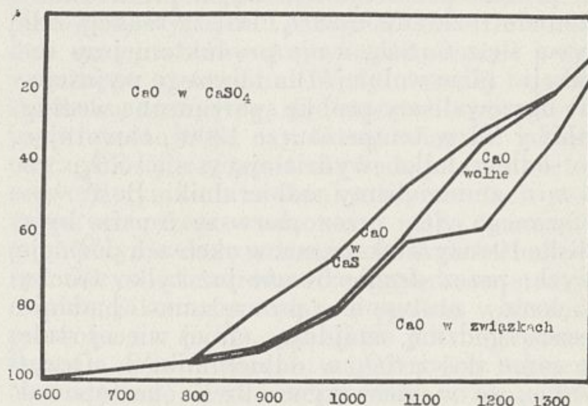
Spółczynnik hydrauliczny . . 1,85

Temperatura	CaO w $CaSO_4$	CaO w CaS	CaO wolne	CaO w związk.
600°	100	0	0	0
700°	94,38	0,58	0	5,04
800°	87,81	3,01	0	9,18
900°	81,77	3,34	0,69	14,20
1000°	52,06	2,96	2,70	42,28
1100°	36,62	0	3,42	59,94
1200°	21,71	0	3,31	74,98
1300°	15,51	0	1,68	82,81
1350°	5,64	0	1,43	92,93
1400°	0	0	0,51	99,49
1450°	0	0	0,09	99,91
Czas prażenia 30 *min*				
1350°	7,01	2,61	2,94	87,44
1400°	5,20	0,73	1,28	92,79
1450°	4,68	0,17	0,63	94,52
Czas prażenia 15 *min*				

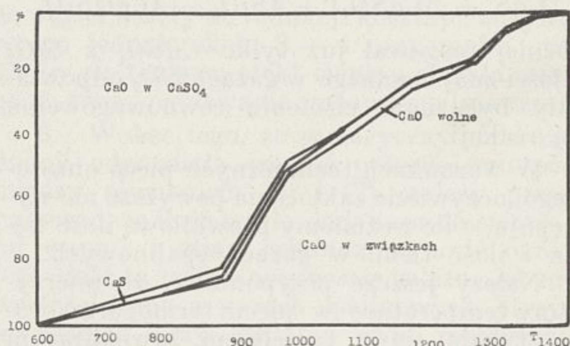
TABLICA XI.
Kreda + glina
CaO . . 42,96% $SiO_2 + R_2O_3$. , 23,29%
Spółczynnik hydrauliczny . . 1,85 Czas ogrzewania 30 min.

Temperatura w 0^0 C.	*CaO* w nierozłożonych węglanych	*CaO* wolne	*CaO* w związkach
700	100	0	0
800	84,92	1,1	13,98
900	9,16	48,11	42,73
1000	0	52,62	47,38
1100	0	48,75	51,25
1200	0	19,69	80,31
1300	0	5,11	94,89
1350	0	2,90	97,10
1400	0	0,15	99,85
1450	0	0	100

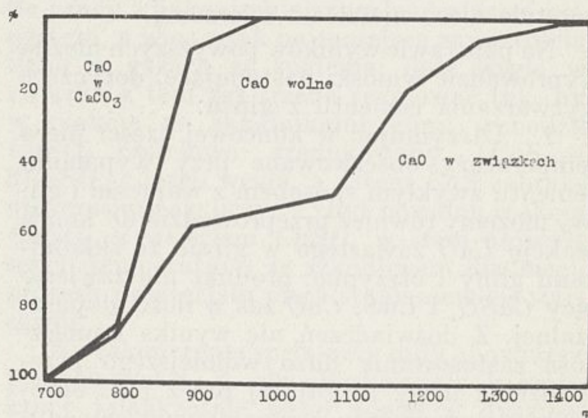
Z doświadczeń naszych wynika, że półgodzinne ogrzewanie w temperaturze 1400^0 mieszanki $CaSO_4 + SiO_2$ (tablica IV) nie wystarcza do rozłożenia $CaSO_4$. Produkt się topi, ten sam niemal efekt osiągnięto ogrzewając przez pół godziny w 1300^0, potem pół godziny w 1400^0. Dodanie węgla w stosunku 3,5% bardzo mało zwiększyło rozkład, jeżeli przez piec nie przepuszczano gazów spalinowych, to znaczy gdy naokoło tygielka z próbką znajdowało się powietrze. Ale, jak widać z tablicy V rozkład był za mały także i wtedy, gdy przepuszczano gazy spalinowe. Ilość węgla, odpowiadająca reakcji (1), jest za mała, tembardziej, że tlen z gazów spalinowych spala go częściowo. Wyniki podane w tablicach VI (wykres 1) i VII różnią się dość znacznie, pomimo, że stosowano te same materjały wyjściowe. Doświadczenia podane w tablicy VII, wykonane przez inż. Gocłowskiego przed dwoma miesiącami, tem tylko różniły się od doświadczeń poprzednich, że zmieszano z krzemionką gips już odwodniony w temperaturze znacznie wyższej, niż w doświadczeniach poprzednich, (700^0 zamiast 250^0) i że SiO_2 przed zmieszaniem prażono do 800^0, pozatem przez piec przepuszczano nie gazy spalinowe, lecz azot. Najwidoczniej krzemionka w warunkach doświadczeń z tablicy VII reagowała łatwiej, osiągnięto tu całkowicie przeprowadzenie wapnia z $CaSO_4$ w krzemiany. W związku z tem znajdowano małe ilości *CaS* i przedewszystkiem *CaO* w próbkach wypalonych, należy więc przypuszczać, że mieliśmy tu reakcję bezpośrednią, nie przez wolne wapno (wykres 1). Następne tablice dotyczą już surowców dobranych w takim składzie, by otrzymać produkt o składzie chemicznym cementu portlandzkiego. Stwierdzają one, że reakcję z łatwością można w odpowiednich warunkach doprowadzić do końca, pozatem mówią same za siebie, nie wymagając naogół szczegółowych komentarzy; szczególnie interesujące jest porównanie tablic X z XI oraz wykresów 2 i 3. Pewne uwagi nastręcza jedynie tablica X. Widzimy tam w temperaturach począwszy od 1100^0 do 1350^0 dość znaczne ilości nierozłożonego $CaSO_4$, natomiast zupełną nieobecność *CaS*.



Rycina 1.



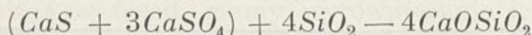
Rycina 2.



Rycina 3.

Porównanie wyników wypalania w temperaturach 1350^0 — 1450^0 przez 15 i 30 *min*, oraz uwagi powyżej poczynione, upoważniają niewątpliwie do następujących wyjaśnień tych wyników. Szybkość redukcji z węglem wzrasta wraz z temperaturą, natomiast szyb-

kość spalania węgla w tlenie z gazów jest już w 1100° bardzo znaczna. W temperaturach bardzo wysokich redukcja idzie na tyle szybko, że spalanie w tlenie nie zdąży doprowadzić do zaniku węgla przed ukończeniem redukcji, (krótszy czas, mniej tlenu) w temperaturach niskich natomiast mniejszy procent węgla zużywa się na redukcję skutkiem czego próbka pozostaje bez węgla przed ukończeniem rozkładu $CaSO_4$. Dalsza reakcja odbywa się z $CaSO_4$, a nie produktem jego redukcji i idzie wolniej. Dla bliższego wyjaśnienia ogrzewaliśmy próbkę sporządzoną według tablicy VI w temperaturze 1300°, chwytając do odbieralnika wydzielający się SO_2, co 5 *min* zmienialiśmy odbieralnik. Ilość wywiązanego SO_2 przez pierwsze 5 *min* była blisko 10 razy większa, niż w okresach późniejszych, przez drugie 5 *min* już tylko trochę większa, następnie prowadzono badanie jeszcze godzinę, znajdując mniej więcej stale te same ilości SO_2 w odbieralnikach. Oczywiście, że w pierwszym okresie następował rozkład według wzoru:



$$(CaS + 3CaSO_4) + 4SiO_2 — 4CaOSiO_2$$

później reagował już tylko $CaSO_4$ z SiO_2 i ilości znajdowanego w gazach SO_2 odpowiadały być może ciśnieniu równowagowemu tej reakcji.

W warunkach technicznych pieca obrotowego, oczywiście zakłócenia powyższe nie występują, o ile weźmiemy prawidłową ilość węgla i ilość tlenu w gazach spalinowych.

Należy jeszcze przypomnieć, że mierzyliśmy temperaturę w piecu termoparą, która stykała się z tygielkiem zawierającym próbkę. Z powodu reakcyj endotermicznych rzeczywista temperatura próbki była zapewne stale nieco niższa od mierzonej.

Na popstawie wyników powyższych można wyprowadzić wnioski następujące, dotyczące wytwarzania cementu z gipsu:

1. Utrzymując w końcowej części pieca temperatury obserwowane przy wypalaniu cementu zwykłym sposobem z wapienia i gliny, możemy również przeprowadzić do końca reakcję CaO zawartego w gipsie ze składnikami gliny i otrzymać produkt nie zawierający $CaSO_4$ i CaS, CaO zaś w ilości dopuszczalnej. Z doświadczeń nie wynika konieczność zastosowania dużo wolniejszego przechodzenia masy reagującej przez piec obrotowy w porównaniu z wypalaniem cementu drogą zwykłą w celu przedłużenia okresu czasu przebywania substratów w sferze najwyższych temperatur (około 1350° i więcej); pewne zwolnienie nastąpić musi w związku z sprawami omówionemi w punkcie 5. Możemy zatem wypalać cement z siarczanu wapnia w piecu obrotowym, otrzymując SO_2 jako produkt uboczny. Byłoby wobec tego rzeczą niecelową próbować otrzymywać SO_2 w piecu obrotowym jako produkt główny, rezygnując w tem stadjum z cementu, ponieważ ewentualna oszczędność na paliwie w tem stadjum nie dorównałaby nigdy różnicy pomiędzy wartością cementu, a wartością produktu nieokreślonego, otrzymanego w temperaturach niższych.

2. Reakcja wiązania wapna przez składniki gliny rozpoczyna się w przypadku zastosowania węglanu wapnia wcześniej, niż w przypadku siarczanu i szybkość jej jest większa, szczególnie w temperaturach poniżej 1000°.

3. W przypadku węglanu wapnia reakcja idzie w dużej części przez wolne wapno, w temperaturze około 900° $CaCO_3$ jest już rozłożony całkowicie, pomimo, że zaledwie około połowy CaO weszło w związki z składnikami gliny. W przypadku siarczanu znajdujemy stale bardzo niewielkie ilości wolnego wapna, mamy zatem zapewne do czynienia przeważnie z reakcją bezpośrednią pomiędzy $CaSO_4$ (względnie $CaS + 3CaSO_4$) a SiO_2, Al_2O_3 i Fe_2O_3.

4 Reakcje rozkładu $CaCO_3$, $CaSO_4$ jak również układu $CaS + 3CaSO_4$ na CaO i resztę kwasową są to reakcje bardzo silnie endotermiczne, natomiast powstawanie cementu z CaO i gliny (proces wiązania CaO przez składniki gliny) jest procesem egzotermicznym. W związku z powyższem obserwujemy np. przy wypalaniu cementu w piecu obrotowym utrzymywanie się prawie stałej temperatury w pobliżu 900° na przestrzeni kilku metrów (ciepło doprowadzane z gorącemi gazami zużywa się na pokrycie ciepła reakcji rozkładu $CaCO_3$, temperatura masy stałej się nie podnosi).

W obszarze temperatur powyżej 1000° obserwujemy natomiast w miarę przesuwania się ładunku ku wylotowi pieca na przestrzeni kilku metrów szybszy wzrost temperatury powstającego klinkru, niż gazów ogrzewających, dowodzi to, że w tem miejscu występują efekty egzotermiczne[19]).

Przy wypalaniu cementu z gipsu zjawisko to kształtować się będzie zupełnie inaczej, wobec tego, że rozkład $CaS + 3CaSO_4$ na CaO i SO_2 wymaga temperatury znacznie wyższej, niż rozkład $CaCO_3$ i że wobec tego reakcja przebiega, jak zaznaczono powyżej, przeważnie nie przez wolne wapno. Nie mamy tu tak ostrego odcięcia się procesów endotermicznych i egzotermicznych, procesy te nakładają się bardziej, niż w przypadku $CaCO_3$. Poznanie dokładne tych zjawisk jest sprawą wielkiego znaczenia dla racjonalnego rozwiązania zagadnienia wytwarzania cementu z gipsu, wymaga jednak doświadczeń w skali

[19]) Bussmeyer, Wärmewirtschaft in der Zementindustrie, 1931, str. 28; Nacken i Schopp, Zement 581, (1921).

technicznej. Są to jednakowoż sprawy związane z racjonalnem prowadzeniem pieca (np. odpowiednie przystosowanie części rozszerzonej pieca), nie mogą natomiast zadecydować np. o zupełnej niemożliwości pracy na siarczanie.

5. Ze sprawą rozkładu zużycia ciepła w różnych częściach pieca na procesy endotermiczne wiąże się ściśle sprawa ogólnego zużycia ciepła na prowadzenie pieca. Ta sprawa decyduje przedewszystkiem o kalkulacji pieca. Dla rozłożenia mola $CaSO_4$ musimy doprowadzić 116000 *kal*, rozłożenie $CaCO_3$ wymaga tylko 43000 *kal*, jak widać z tego ilość ciepła potrzebna do przeprowadzenia reakcji jest większa o przeszło 70000 *kal* na mol CaO. Nie mamy zamiaru narazie obliczać bilansów pieca, wymaga to przeprowadzenia odpowiednich doświadczeń, zadowolimy się tylko uwagami ogólnemi. Wzięliśmy za podstawę tak zwaną suchą metodę pracy w piecu obrotowym, co więcej ze względu na trudności, jakie nastręczyć może przerabianie na H_2SO_4 gazów, zawierających dużo pary wodnej, przyjmujemy, że do sporządzenia ładunku pieca brać należy anhydryt lub gips odwodniony. Z tego powodu nie uwzględniliśmy powyżej ciepła odwodnienia gipsu. Gdybyśmy porównywując wytwarzanie cementu z siarczanu i z węglanu wapnia założyli, że w obu przypadkach uchodzące z pieca gazy spalinowe mają jednakową temperaturę, to wobec tego, że straty w gorącym klinkrze i t. p. stanowią bardzo mały odsetek ogólnego zużycia ciepła[19]), trzebaby dla sporządzenia cementu z gipsu zużyć prawie tyle razy więcej gazów ogrzewających, ile razy ciepło rozkładowe siarczanu wapnia jest większe od ciepła rozkładu węglanu wapnia. (Dla uproszczenia nie bierzemy tu pod uwagę ciepła rozkładu gliny, tworzenia się cementu i t. p., wobec tego że te efekty cieplne są w obu przypadkach jednakowe i stanowią w sumie wartość mniejwięcej pięciokrotnie mniejszą niż ciepło rozkładu $CaCO_3$[20]). Na szczęście dodanie węgla celem częściowej redukcji $CaSO_4$ na $CaS + 3CaSO_4$ pociąga za sobą nietylko obniżenie temperatury reakcji, szczególniej w jej pierwszych etapach, lecz pozwala doprowadzić ciepło częściowo nie drogą spalania węgla w powietrzu, lecz drogą utleniania węgla redukującego. Reakcja redukcji prowadzi częściowo do CO, częściowo do CO_2, na spalanie CO zużywa się trochę tlenu z gazów spalinowych. W pierwszym przybliżeniu możemy założyć, że przeszło 40000 *kal* na mol CaO zyskujemy dzięki dodaniu węgla (gdyby redukcja szła ilościowo według równania

$$4CaSO_4 + 2C = (CaS + 3CaSO_4) + 2CO_2$$

i węgiel dodany w tym stosunku całkowicie szedł na redukcję, to mielibyśmy $\frac{97650}{2}$ *kal* na mol CaO). Gazu z redukcji otrzymujemy na pewną określoną ilość otrzymanych kaloryj przeszło 5 razy mniej, niż ze spalenia węgla. Wobec tego ilość gazów wychodzących z pieca przy wypalaniu cementu z siarczanu będzie mniej niż dwa razy większa, aniżeli przy wypalaniu z węglanu. W tym mniej więcej stosunku zmniejszy się zapewne sprawność pieca obrotowego; czy da się osiągnąć jakieś oszczędności, czy też straty będą jeszcze większe, niż wynika z rachunku na zasadach powyższych przeprowadzonego, mogą rozstrzygnąć jedynie doświadczenia w skali technicznej. Oczywiście zarówno ze względu na straty cieplne, jak i na pożądane z punktu widzenia przerobu na H_2SO_4, możliwie jak najwyższe stężenie SO_2 w gazach uchodzących z pieca cementowego, jest rzeczą nader ważną, by czas przebywania mieszanki w piecu był możliwie jaknajkrótszy. Pamiętać trzeba również, że węgiel wzięty do redukcji kosztuje, zużywa się go jednak około 3—4 razy mniej, niż gdyby się ten sam efekt cieplny chciało osiągnąć drogą ogrzewania gazami spalinowemi.

6. Wobec tego, że sumaryczny efekt redukcji odpowiada czemuś pośredniemu pomiędzy równaniem (1) i (2), należy przypuszczać, że ilość węgla dodanego do siarczanu wapnia i gliny powinna wynosić około 5%. Ilość ta będzie oczywiście zależna od zawartości tlenu w gazach spalinowych, otrzymywanych przy spalaniu pyłu węglowego (lub innego paliwa) w komorze spalinowej pieca obrotowego. Należy oczywiście dążyć do pracy z jaknajmniejszym nadmiarem powietrza, a więc z jak najmniejszą zawartością tlenu w gazach ze spalenia; ilość węgla w związku z tem zaś trzeba regulować tak, by w reakcję ze składnikami gliny wchodził $CaSO_4$ częściowo zredukowany ($CaS + 3CaSO_4$). Jeżeli węgla, a zatem CaS zabraknie, musimy się liczyć z zbyt powolną reakcją $CaSO_4$, z wejściem $CaSO_4$ w sferę najwyższych temperatur i ze szkodliwem dla biegu procesu i materjału pieca stapianiem się siarczanu.

Na zakończenie spełniamy miły obowiązek podziękowania p. dr. Konarzewskiemu, który kilkakrotnie wziął udział w dyskusji nad wynikami tej pracy, oraz p. inż. Gocłowskiemu za wykonanie jednej serji doświadczeń.

RÉSUMÉ.

1) Les résultats des mesures des pressions de décomposition thermique de $CaCO_3$, $CaSO_4$ et de ($3CaSO_4 + CaS$), trouvés dans une série de travaux de l'un des auteurs avec ses collaborateurs, ont été comparés et discutés au point de

[19]) Bussmeyer loc. cit. str. 45.

[20]) Rachunki bilansowe znajdujemy: u Bussmeyera, pozatem Helbig Chem. Ztg. 305, (1917); Schott, Zement **21**, 315, 349, (1932); Eitel i Schwiete, Zement **21**, 361 (1932); Honus, Zement **21**, 512, (1932).

vue de l'emploi du $CaCO_3$ et du $CaSO_4$ comme matière première pour obtenir du ciment de Portland.

2) On a étudié la marche de la réaction en question pour différents régimes de la température. L'état de son avancement fut contrôlé par l'analyse des produits obtenus.

3) Pour déterminer la teneur des produits en chaux libre on a employé la méthode au phénol qui permet de doser le CaO aussi bien que le $Ca(OH)_2$ en présence de sels de calcium. En dosant le $Ca(OH)_2$ libre on peut contrôler le phénomène de la prise du ciment ainsi que de celle de ses constituants (p. ex. le $3CaOSiO_2$). On a constaté qu'à mesure du progrès de la prise la quantité de $Ca(OH)_2$ libre augmente, passe par un maximum pour diminuer ensuite.

4) On a établi, qu'en chauffant pendant une demie heure des échantillons convenablement préparés de $CaSO_4$ avec de l'argile ou bien avec un mélange de SiO_2, Al_2O_3 et Fe_2O_3 dans un four porté à la température de la zone de scorification d'un four rotatif, on obtient des produits sans CaS et $CaSO_4$. Leur teneur en CaO reste dans les limites admises, ne dépassant pas 1%.

5) La comparaison des phénomènes de la cuisson des farines composées avec du $CaCO_3$ ou bien du $CaSO_4$ laisse voir que la réaction demande au début une température plus élevée quand il s'agit de $CaSO_4$. Le gros des produits de la réduction du $CaSO_4$ ($3CaSO_4 + CaS$) entre directement en réaction avec les constituants de l'argile. La teneur en CaO seul dans le mélange n'atteint pas une valeur prononcée à aucune phase de la cuisson.

6) La question d'une réalisation technique du phénomène étudié a été brièvement discutée, en tenant compte de la différence des chaleurs de décomposition du $CaSO_4$ et du $CaCO_3$.

Laboratoire de Chimie Industrielle Minérale de l'École Polytechnique de Varsovie.

Pracownia i szkoła
Laboratoire et enseignement

Z zagadnień wiązania azotu w chemji szkolnej
Problèmes de fixation de l'azote dans l'enseignement secondaire de la chimie

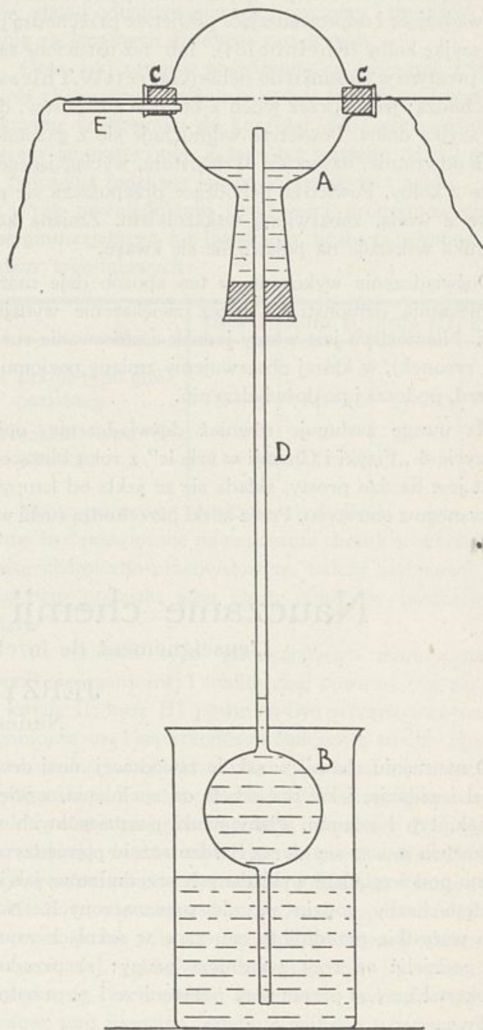
E. BARTOSZEWICZÓWNA
Centralna Chemiczna Pracownia Dydaktyczna przy Muzeum Oświaty i Wychowania Ministerstwa W. R. i O. P.

Nadeszło 12 lipca 1934.

Zademonstrowanie na lekcji chemji w szkole nowoczesnych metod otrzymywania kwasu azotowego napotyka wciąż na zrozumiałe trudności. Zwłaszcza jeśli chodzi o metodę tworzenia się tlenków azotu z powietrza w łuku elektrycznym. Słaba wydajność tej reakcji przy niedostatecznych wyładowaniach, brak prostej i na poziomie szkolnym zrozumiałej metody wyraźnego stwierdzenia powstałego kwasu azotowego, wreszcie trudność przeprowadzenia reakcji w warunkach dla niej najkorzystniejszych, wszystko to sprawia, że demonstracje szkolne tej reakcji stosowane są u nas bardzo rzadko. Obecnie zresztą już daje się zauważyć większe zainteresowanie tem doświadczeniem. W czasopismach, poświęconych nauczaniu chemji, w ciągu ostatniego roku pojawiło się również kilka artykułów, poświęconych tej kwestji[1]). Pokazy otrzymywania kwasu azotowego z powietrza zaczynają coraz bardziej przenikać do naszych szkół.

Pierwszym kłopotem, jaki się zjawia przy próbie takiej demonstracji, jest kwestja otrzymania odpowiednio wystarczających wyładowań elektrycznych. Najwygodniejby było posługiwać się w tym celu małym transformatorkiem, dającym napięcie kilku tysięcy wolt. Transformatorki takie w pracy są znacznie wygodniejsze od zwykłej cewki Ruhmkorffa. Nasze szkoły jednak przeważnie takich transformatorów nie posiadają i zaopatrzenie się w nie napotkałoby na pewne trudności. Należy więc raczej stosować inne sposoby otrzymania potrzebnego napięcia. Można stosować zwykłą cewkę Ruhmkorffa, dającą iskrę 5 *cm* długości, można też wytworzyć łuk elektryczny, stosując prąd stały z sieci miejskiej.

W próbach wykonywanych przez nas w Chemicznej Pracowni Dydaktycznej stosowaliśmy przeważnie cewkę Ruhmkorffa. Próby te wykonujemy w przyrządzie, który przedstawia rycina 1. Kolbę okrągłą A o pojemności około 1,2 *l* z szyjką i dwoma bocznemi tubusami, umieszczamy w statywie, szyjką ku dołowi. Boczne tubusy zamknięte są korkami gumowemi, przez które przechodzą druty miedziane grubości około 1 *mm*. Szyjka kolby zamknięta jest korkiem, przez który przechodzi rurka szklana D długości 45 *cm*, posiadająca u dołu wydętą kulę B o pojemności ok. 300 cm^3. Dolny koniec rurki zanurzony jest w dużej zlewce z wodą, zabarwioną lakmusem. Jeden z korków bocznych C zaopatrzony jest w rurkę E, zamkniętą ściskaczem. Przez rurkę tę wyciągamy z kolby powietrze i w ten sposób naciągamy nieco wody do naczynia A. Do rurki D wciągamy tyle wody, by poziom jej ustalił się nieco powyżej kulistego rozszerzenia B. Łączymy następnie druty miedziane przewodnikami z cewką Ruhmkorffa. Przepuszczamy iskrę w ciągu kilkunastu (15 — 20) minut. W ciągu tego czasu obserwujemy powolną zmianę zabarwienia wody w kolbie A na kolor lekko różowy. Jednocześnie obserwujemy zmianę poziomu wody w rurce. Pod wpływem: z jednej strony rozgrzania kolby, z drugiej strony, aktywacji tlenu i azotu następuje szybkie zwiększanie się objętości powietrza, woda więc w rurce D opada. Po zakończeniu doświadczenia woda powoli się w rurce wznosi, a po całkowitem ostygnięciu przyrządu wzniesie się powyżej poziomu pierwotnego.



Rycina 1.

Należy zwrócić uwagę, że reakcja $N_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,NO$ zachodzi bez zmiany objętości, zmniejszenie więc objętości pierwotnej, zajmowanej przez powietrze, należy tłómaczyć, dalszą reakcją utlenienia $2\,NO + O_2 \rightleftarrows 2\,NO_2$. W ciągu reakcji powietrze w kolbie nieco brunatnieje, co daje się zau-

---

[1]) Garrett W. Thiessen. Chemical Education 10, 498 (1933). T. Czarnecki. Fizyka i chemja w szkole. Zeszyt 6; 83; (1934).

ważyć, obserwując kolbę na tle białego papieru i co potwierdza występowanie NO_2 w produktach reakcji.

Doświadczenie w ten sposób przeprowadzone trwa około godziny. Do osiągnięcia lekko różowego koloru roztworu lakmusu wystarczy 15 — 20 *min* przepuszczania iskry przez powietrze. Następne stygnięcie jednak trwa około 45 *min*.

Wiemy, że w technicznem wykonaniu tej reakcji ważnem jest natychmiastowe szybkie chłodzenie tlenków azotu, powstających w łuku elektrycznym; przy powolnem chłodzeniu tlenki te rozkładają się z powrotem. W metodzie Mościckiego otrzymywania tlenków azotu stosuje się skomplikowany system chłodzenia dla osiągnięcia możliwie wydajnej reakcji. Szybkie chłodzenie w demonstracji szkolnej daje się osiągnąć w pewnej mierze przez wdmuchiwanie powietrza na łuk elektryczny. Opis tego doświadczenia podaje Garrett W. Thiessen[2]). Inną modyfikację tego doświadczenia podaje Rheinboldt w swej książce[3]).

Do kolby takiej, jakiej używaliśmy w wyżej opisanem doświadczeniu, wdmuchuje się przez rurkę powietrze. Rurki doprowadzające i odprowadzające powietrze przechodzą przez dolną szyjkę kolby (Rheinboldt), lub też ustawione są pod kątem prostym w stosunku do siebie (Garrett W. Thiessen[4]) i przechodzą: jedna przez jeden z bocznych tubusów, druga przez szyjkę dolną. Powietrze wdmuchuje się z gazomierza, lub też odwrotnie, używa się ekshaustora, wyciągającego powietrze z kolby. Powietrze uchodzące przepuszcza się przez płóczkę z wodą, zabarwioną wskaźnikiem. Zmiana koloru wskaźnika wskazuje na pojawienie się kwasu.

Doświadczenie wykonane w ten sposób daje możność przyśpieszenia demonstracji przez zwiększenie wydajności reakcji. Niemożliwe jest wtedy jednak zastosowanie rurki D (patrz rysunek), w której obserwujemy zmianę poziomu wody przed, podczas i po doświadczeniu.

Na uwagę zasługuje również doświadczenie, opisane w zeszycie 6 „Fizyki i Chemji w szkole" z roku bieżącego[5]). Aparat jest bardzo prosty, składa się ze szkła od lampy, zakorkowanego z obu stron. Przez korki przechodzą rurki wprowadzające i odprowadzające powietrze, oraz pręty, służące jako elektrody. Wprowadzenie i odprowadzenie powietrza w tem doświadczeniu nie może odgrywać roli instalacji chłodzącej w takim stopniu, aby wydatnie można było wpłynąć na zapobieżenie rozkładowi tlenków azotu, gdyż chłodny prąd powietrza nie wpada tu wprost na łuk elektryczny, tak, jak to np. stosują autorzy wspomnianych wyżej artykułów.

Doświadczenie to można wykonać w ciągu 20 *min* stosując iskrę z cewki Ruhmkorffa. Stosowanie prądu stałego do otrzymania łuku, jak to zaleca autor, jest w tym wypadku nieco uciążliwe. Dla pewnych szkół zresztą może być nieosiągalne ze względu na trudność otrzymania prądu stałego o wystarczającem napięciu. Trochę kłopotu sprawia samo otrzymanie łuku, gdyż rozsuwanie elektrod pod prądem pociąga za sobą konieczność izolowania prętów w miejscu, gdzie je bierzemy do ręki. To znowuż komplikuje nieco to w założeniu bardzo proste urządzenie; komplikuje się również sprawa szczelności osadzenia elektrod.

Autor o trudnościach tych w artykule swoim nie wspomina. W Chemicznej Pracowni Dydaktycznej wykonane zostało opisane przez niego doświadczenie i w porównaniu do opisanego powyżej (patrz rysunek), a wykonanego przez nas uprzednio, stwierdziliśmy, że ustępuje mu pod względem łatwości i prostoty wykonania, przy takim samym czasie poświęconym na doświadczenie i równej wartości dydaktycznej.

Jeżeli chodzi o metody techniczne otrzymywania kwasu azotowego, to, jak wiemy, metoda utlenienia azotu pod wpływem wyładowań elektrycznych ustąpiła tańszej metodzie utlenienia amonjaku. Metodą utlenienia amonjaku otrzymuje się kwas azotowy w Mościcach i Chorzowie.

Doświadczenia nasze, dotyczące demonstracyj szkolnych tych metod, podamy na innem miejscu.

ZUSAMMENFASSUNG

Verfasserin gibt die Beschreibung einer Versuchsanordnung zur schulmässigen Vorführung der Bindung des atmosphärischen Stickstoffes; gleichzeitig werden auch andere Anordnungen ähnlicher Art besprochen.

Nauczanie chemji w szkołach zawodowych

L'enseignement de la chimie dans les écoles professionnelles

JERZY CIECHANOWSKI

Nadeszło 9 lipca 1934 r.

O nauczaniu chemji w szkole zawodowej musi decydować cel i zadanie, jakie ma szkoła do spełnienia, a więc jej kierunek, typ i poziom. Plany nauki poszczególnych szkół zawodowych muszą się nieraz bardzo różnić pomiędzy sobą, zarówno pod względem wykładanych przedmiotów, jak i pod względem liczby godzin na nie przeznaczonych. Naogół można wszystkie przedmioty nauczane w szkołach zawodowych podzielić na trzy zasadnicze grupy: 1) przedmioty ogólnokształcące, 2) przedmioty pomocnicze i 3) przedmioty zawodowe.

Do pierwszej grupy należą przedmioty, które mają za zadanie dać uczniom pewien poziom wykształcenia ogólnego, odpowiadający kategorji danej szkoły zawodowej. Do przedmiotów pomocniczych należy zaliczyć takie przedmioty, które mają umożliwić uczniom studjowanie przedmiotów zawodowych. Przedmioty zawodowe stanowią oś nauczania w szkołach zawodowych i mają za zadanie dać uczniom niezbędne wiadomości teoretyczne i praktyczne w obranym zawodzie. Przynależność przedmiotu do jednej z grup nie zawsze da się ściśle ustalić. Często jakiś przedmiot może należeć jednocześnie do kilku grup.

Chemja może należeć w szkole zawodowej zarówno do przedmiotów ogólnokształcących, lub pomocniczych, jak i do przedmiotów zawodowych, zależnie od kierunku szkoły. Jako przedmiot zawodowy, musi być traktowana chemja w szkołach o kierunku chemicznym, a więc przedewszystkiem w szkołach przemysłowo-chemicznych, oraz w szkołach o kierunkach

---

[2]) loc. cit.

[3]) H. Rheinboldt. Chemische Unterrichtsversuche. Drezno-Lipsk. 1934, str. 204.

[4]) l. c.

[5]) T. Czarnecki. Fizyka i chemja w szkole. 6, 83, (1934).

pokrewnych, jak np. cukrownicze, garbarskie, farbiarskie, ceramiczne, włókiennicze, fotograficzne i t. p.

Jako przedmiot pomocniczy lub ogólnokształcący, musi się znaleźć chemja w programach szkół zawodowych wszelkich typów, z których główniejszemi są szkoły: mechaniczne, elektrotechniczne, budowlane, drogowe, miernicze, handlowe, przemysłowe i gospodarcze szkoły żeńskie, szkoły rolnicze i ogrodnicze, oraz szkoły rzemieślnicze i rękodzielnicze. Zresztą i tu ścisłe rozgraniczenie nastręcza trudności gdyż, naprzykład, w szkołach rolniczych, ogrodniczych, czy gospodarczych żeńskich, uwzględniających np. w swych programach w szerszym zakresie przetwórstwo płodów rolnych, chemja powinna być traktowana jako przedmiot zawodowy.

Nauczanie chemji w szkołach o kierunku chemicznym ma do spełnienia bardzo ważne zadanie i wywiera duży wpływ na całe wykształcenie technologiczne uczniów. Dostateczne opanowanie chemji powinno tu dać trwałe podstawy całej wiedzy chemicznej ucznia, przygotować go do słuchania przedmiotów technologicznych i ma mu umożliwić należyte zrozumienie manipulacyj wykonywanych w pracowniach analitycznych. Z tego względu w szkołach o kierunku czysto chemicznym lub pokrewnych, na naukę chemji musi być poświęcona dostateczna ilość czasu, już od pierwszego roku nauczania. W szkołach czteroletnich, o podbudowie szkoły powszechnej (według nowej ustawy ustrojowej — szkoły typu gimnazjalnego) nauka chemji musi być zakończona z końcem trzeciego roku nauki, a w szkołach trzyletnich, o podbudowie dotychczasowych 6-ciu klas gimnazjalnych (według nowej ustawy ustrojowej — szkoły typu licealnego) nauka chemji nie może wychodzić z ram dwu pierwszych kursów. Składa się na to, przedewszystkiem, konieczność zachowania celowej kolejności przechodzenia nauczanych przedmiotów oraz względy techniczne przy układaniu planów nauki. Skrócenie czasu nauczania chemji, przy jednoczesnem zwiększeniu rocznej liczby godzin, również nie byłoby celowe, ze względu na trudność opanowania i dostatecznego przyswojenia sobie przez uczniów w krótkim czasie przedmiotu, który musi być z reguły uważany za trudny, gdyż wprowadza w świat pojęć i zjawisk bardzo mało znanych uczniowi i wymagających dostatecznie powolnego przerobienia myślowego, jeżeli mają być rzeczywiście utrwalone w jego pamięci.

Program chemji w szkołach chemicznych musi obejmować następujące działy: chemję nieorganiczną, chemję analityczną i chemję organiczną. Chemja nieorganiczna i organiczna powinny stanowić osobne przedmioty. Chemja analityczna może być wykładana łącznie z chemją nieorganiczną.

Tygodniowa liczba godzin, jaką można przeznaczyć na naukę chemji w szkołach chemicznych w związku z układem całego materjału naukowego tych szkół, może wynosić:

	kurs I	kurs II	kurs III	kurs IV
w szkołach typu gimnazjalnego .	6 — 8	4 — 5	4 — 5	—
w szkołach typu licealnego . .	8 — 9	5 — 6	—	niema

Powyższe godziny obejmują lekcje (wykłady z repetowaniem uczniów) oraz pokazy doświadczalne, prowadzone przez nauczyciela. Nie został tu więc włączony czas przeznaczony na zajęcia praktyczne uczniów — ćwiczenia w pracowniach chemicznych, które odgrywają bardzo ważną rolę w nauczaniu chemji i powinny być otoczone specjalną opieką.

Sprawa synchronizacji ćwiczeń z nauką teoretyczną była nieraz dyskutowana i jak można wnioskować z programów różnych szkół, zarówno krajowych jak i zagranicznych, została różnie w rozmaitych szkołach rozwiązana.

Zdaje się jednak nie ulegać kwestji, że ćwiczenia o charakterze ilustracyjnym, mające za zadanie bezpośrednie zobrazowanie przerabianego materjału teoretycznego, wykonywane przez samych uczniów, muszą być prowadzone współcześnie z nauką teoretyczną. Wtedy tylko mogą one spełnić należycie swoje zadanie, ułatwić uczniowi zrozumienie niejednego zagadnienia i najlepiej utrwalić w jego pamięci zaobserwowane zjawiska. Do takich ćwiczeń należy zaliczyć preparatykę nieorganiczną i organiczną. Natomiast te ćwiczenia, które mają na celu wyrobienie sprawności laboratoryjnej ucznia, a więc wszelkie prace wykonywane w laboratorjach analitycznych, powinny być poprzedzone przez odpowiednie wykłady teoretyczne, aby uczeń przystępował do pracy z zapasem wiadomości niezbędnych do zrozumienia procesów, z jakiemi ma do czynienia. Pozwoli mu to na unikanie popełniania błędów, ułatwi odnajdywanie ich przyczyny i umożliwi zastosowanie racjonalnych środków zaradczych.

Czas, jaki zostanie poświęcony na ćwiczenia z chemji w szkole chemicznej, nigdy nie będzie czasem zużytym nieprodukcyjnie w stosunku do korzyści, jakie odnoszą uczniowie z pracy laboratoryjnej. Z tego też względu należy poświęcić na ćwiczenia możliwie jak najwięcej godzin nauki.

Przy uwzględnieniu możliwości programowych szkoły typu gimnazjalnego lub licealnego, liczba ta powinna wynieść godzin tygodniowych:

	kurs I	kurs II	kurs III	kurs IV
w szkole typu gimnazjalnego . .	2—3	14—16	15—17	—
w szkole typu licealnego . . .	12—15	15—18	—	niema

Mając już pewne wytyczne, co do ilości godzin, jakie powinny być poświęcone na nauczanie chemji w szkołach o kierunku chemiczno-przemysłowym, należy zastanowić się nad sposobem podziału tego czasu pomiędzy poszczególne jej działy.

W szkołach typu gimnazjalnego teoretyczna nauka chemji nieorganicznej i analitycznej powinna być zakończona na kursie II; kurs III powinien być przeznaczony na chemję organiczną oraz na zakończoń ćwiczeń z analizy chemicznej (głównie ilościowej). W szkołach typu licealnego należy chemję nieorganiczną i analityczną wyłożyć w ciągu pierwszego roku nauki i co najwyżej przeciągnąć ją do połowy drugiego kursu, przeznaczając więc na nią od dwu do trzech semestrów półrocznych i rezerwując, zasadniczo, kurs drugi na chemję organiczną. Może tu więc wypaść konieczność współczesnego nauczania przez jedno półrocze kursu II-go chemji nieorganicznej i organicznej. Jakkolwiek stan taki nie jest pożądany, ze względu na zachowanie kolejności wykładanych przedmiotów, tem niemniej, gdyby wynikał z przyczyn technicznych przy układaniu planu nauki, może być uznany za dopuszczalny ze względu na starszy wiek, a więc lepszy rozwój umysłowy oraz przygotowanie naukowe młodzieży w szkołach licealnych. Mogą tu również pomóc odpowiednio ułożone programy przedmiotów.

W ten sposób tygodniowa liczba godzin, przypadająca na lekcje i ćwiczenia z poszczególnych działów chemji mogłaby

być podzielona w szkołach obydwu typów w sposób następujący:

		kurs I	kurs II	kurs III	kurs IV
Szkoła typu gimnazjalnego	chemja nieorgan.	6—8	3—4	—	—
	ćwiczenia. . . .	2—3	—	—	—
	chemja analityczna	—	1	—	—
	ćwiczenia. . . .	—	14—16	10—11	—
	chemja organiczna	—	—	4—5	—
	ćwiczenia. . . .	—	—	5—6	—
Szkoła typu licealnego	chemja nieorgan.	6—7	—	—	n i e m a
	ćwiczenia. . . .	2	—	—	
	chemja analityczna	2	1	—	
	ćwiczenia. . . .	10—13	10—12	—	
	chemja organiczna	—	4—5	—	
	ćwiczenia. . . .	—	5—6	—	

Materjał naukowy, jaki można wyłożyć w powyższym czasie, powinien być zupełnie wystarczający dla chemików o wykształceniu średniem. Przy układaniu programów nauczania należy zwrócić uwagę, aby nie przeciążać ucznia zbyt wielką ilością drobiazgów, dat cyfrowych i t. p. danych, które mało przyczyniają się do zwiększenia jego wiedzy, niepotrzebnie obciążają pamięć i będą szybko zapomniane. Należy mieć na względzie taki dobór materjału programowego, aby uczeń mógł poznać wszystkie rzeczy naprawdę ważne i aby, co najważniejsze, nauczył się myśleć chemicznie. Różne szczegóły oraz dane cyfrowe będzie on miał zawsze możność znaleźć w odpowiedniej książce; szkoła zaś musi go przedewszystkiem nauczyć prawidłowo rozumować chemicznie. Jeśli ten cel będzie osiągnięty, to i nauka technologji chemicznej i późniejsza praca zawodowa nie powinny mu nastręczać trudności.

W szkołach o poziomie gimnazjalnym, do których przychodzi młodzież ze szkół powszechnych, naogół bardzo słabo przygotowana do studjów w szkole zawodowej, należy zwrócić szczególną uwagę, aby program i poziom wykładów na kursie I-m nie był za wysoki. Wydaje się, że celowe byłoby wprowadzenie koncentrycznego układu nauczania. Kurs pierwszy powinien objąć pierwszy koncentr, któryby wprowadzał ucznia w świat zjawisk chemicznych i zapoznawał go w sposób przystępny z pełnym, zakończonym, lecz skróconym kursem chemji nieorganicznej. Należałoby tu, o ile możności, unikać rozpatrywania wszelkich zagadnień teoretycznych i opuścić związki bardziej skomplikowane.

Na kursie drugim, obejmującym drugi koncentr, należałoby rozwinąć i uzupełnić nabyte już wiadomości, zarówno przez rozpatrzenie bardziej skomplikowanych związków chemicznych, jak i przez podanie części teoretycznej chemji, z uwzględnieniem najważniejszych praw i zapoznaniem z problematem budowy materji.

W programie chemji nieorganicznej powinny być uwzględniane w możliwie szerokiej mierze ćwiczenia stechjometryczne. Przerabianie zadań z stechjometrji znakomicie ćwiczy ucznia, wdrażając go do myślenia i wprawiając w rachunek chemiczny, tak niezbędny później przy analizie ilościowej i technicznej.

Chemja analityczna, jak to już było zaznaczone, może być traktowana jako osobny przedmiot, bądź też łącznie z chemją nieorganiczną. Uczeń powinien otrzymać tu wiadomości o analitycznych własnościach katjonów i anjonów i sposobach ich rozdzielania i wykrywania. Muszą tu być również podane ogólne wskazówki o metodach pracy ilościowej oraz zasadnicze wiadomości o wskaźnikach.

Program chemji organicznej powinien w sposób przystępny i zwięzły zapoznać uczniów z klasyfikacją związków organicznych oraz z najważniejszemi ich grupami, zaznaczając szczegółowiej w każdej grupie związki najbardziej pospolite, charakterystyczne lub ważne, ze względu na swe znaczenie w przemyśle lub życiu codziennem. Mając na względzie konieczność zapoznania uczniów z zagadnieniami obrony Państwa, powinna być również zwrócona uwaga na związki o charakterze bojowym, z podkreśleniem ich działania i środków zabezpieczenia przed nimi.

W szkołach dla zawodów spokrewnionych z chemicznym, jak np. w szkołach cukrowniczych, garbarskich, farbiarskich, musi nauka chemji mniej lub więcej odbiegać od powyższych wytycznych, tak pod względem liczby godzin nauczania, jak i materjału naukowego. W szkołach tych chemja musi być nauczana w węższym zakresie i powinna być zawsze ściśle dopasowana do wymagań tej technologji, jaką dana szkoła ma za swą główną specjalność. Z tego względu każda szkoła wymaga indywidualnego traktowania zarówno planu nauki, jak i programu nauczania. Ogólnych wytycznych, poza wskazówkami o charakterze dydaktycznym, dać tu nie sposób.

Wreszcie w szkołach zawodowych wszystkich innych typów, gdzie chemja może być traktowana jedynie jako przedmiot pomocniczy lub nawet ogólnokształcący, nauczanie jej musi być ujęte w inne zupełnie, bez porównania węższe, ramy. I tu podanie szczegółowych wytycznych jest trudne; mogą być jedynie wysunięte pewne postulaty o charakterze ogólnym. Przedewszystkiem, ze względu na cel i zadanie szkół zawodowych, chemja powinna tu nosić charakter nauki stosowanej, którą możnaby nazwać „chemją techniczną". Poza ogólnemi więc niezbędnemi i podstawowemi wiadomościami ze świata zjawisk chemicznych, powinna tu być zwrócona uwaga przedewszystkiem na te procesy i związki chemiczne, zarówno z chemji nieorganicznej jak i organicznej, z któremi uczeń może się spotkać przy studjowaniu swej specjalności lub w późniejszej pracy zawodowej. Celem zaokrąglenia wiedzy chemicznej uczniów powinna tu nauka chemji dać również pewną ilość wiadomości technologicznych oraz materjałoznawczych lub towaroznawczych.

W pewnych kategorjach szkół, zwłaszcza w szkołach, w których większość czasu poświęcona jest pracy manualnej i brak jest miejsca na rozwijanie nauk teoretycznych, może być nawet chemja zespolona z nauką materjałoznawstwa; w pewnych zaś innych kategorjach szkół zawodowych — z nauką towaroznawstwa.

We wszystkich tych szkołach powinna się znaleźć dostateczna ilość czasu na ćwiczenia z chemji. Mają one z jednej strony ilustrować wykładany materjał naukowy, z drugiej zaś zapoznać ucznia z pewnemi, możliwie najprostszemi, sposobami badania tych materjałów, z któremi będzie on miał do czynienia w swoim zawodzie. Dla przykładu można wskazać na konieczność zapoznania uczniów wydziałów mechanicznych z badaniem węgla, wody, gazów spalinowych, sma-

rów; uczennic szkół zawodowych żeńskich — z badaniem produktów spożywczych, mydła, materjałów włóknistych (jeśli, oczywiście program nie uwzględnia tych badań w innem miejscu) i t. d.

Ilość czasu, jaka powinia być poświęcona na chemję w myśl powyższych wytycznych, powinna wynosić około 4 — 5 godzin w ciągu roku, zależnie od typu i poziomu szkoły.

W zakończeniu niniejszych rozważań należy stwierdzić, że obecny stan faktyczny nauczania chemji w naszych szkołach zawodowych i to zarówno specjalnie chemicznych, jak i innych, mniej lub więcej odbiega od podanych tu wytycznych. Liczba godzin nauczania jest mniejsza, a programy są bardzo różne. W programach wielu szkół nie znajdujemy miejsca na ćwiczenia chemiczne. Należy przypuszczać, że nie wynika to z braku zrozumienia ważności nauki chemji w szkole zawodowej, lecz z dużych trudności, jakie nastręcza racjonalne skonstruowanie programów poszczególnych szkół, tak licznych i tak różnych typów.

ZUSAMMEFASSUNG

Es wird der Chemie-Unterricht in Fachschulen verschiedener Typen betrachtet.

Es wird die Lehrstundenanzahl und die Zahl der Arbeitstunden im Laboratorium, welche zur Schaffung einer guten Grundlage der Kenntnisse in der organischen, anorganischen und analytischen Chemie notwendig ist, diskutiert und den Grundlagen sowie den praktischen Uebungen in der Chemie besondere Bedeutung zugeschrieben.

Chemja w naszej średniej szkole ogólnokształcącej 1918—1934

La chimie dans notre école secondaire 1918 — 1934

J. HARABASZEWSKI

Nadeszło 1 lipca 1934

Na obraz chemji szkolnej w zakresie, podanym w tytule, złożą się najpierw programy oficjalne naszego przedmiotu, charakterystyka metod nauczania, proklamowanych przez Władze Naczelne, środków zmierzających do usprawnienia nauki chemji, następnie przedstawienie stanu faktycznego pomocy naukowych i przygotowania sił nauczycielskich.

W pierwszych latach Odrodzenia Polski stan chemji szkolnej, jak i stan całego szkolnictwa, przedstawia wielobarwną i wielokształtną mozaikę, jako spuściznę po zaborcach i okupantach; dopiero *Program naukowy szkoły średniej*, opublikowany w r. 1919, wprowadza ład do naszej dziedziny, określa liczbę godzin dla przyjętych typów gimnazjum, omawia wskazówki metodyczne. Z pewnemi zmianami późniejsze publikacje oficjalne rozwijały w różny sposób, zazwyczaj dla chemji niekorzystny, *plan programu naukowego* do chwili ostatecznej reformy szkolnej, która znalazła wyraz w Ustawie z dnia 11 marca 1932 r. i w programach, opracowywanych w duchu nowej Ustawy.

Program naukowy z r. 1919 w czterech typach gimnazjum wyższego, obejmującego klasy od IV do VIII, wyznacza dla każdego typu różną liczbę godzin na chemję; w gimnazjum niższem, stanowiącem wspólną podbudowę dla wszystkich czterech typów gimnazjum wyższego, do r. 1925 chemja, łącznie z fizyką w formie kursu propedeutycznego, wyposażona była w klasie II w 3 godziny tygodniowo, w klasie III w 5 godzin. W r. 1925 kurs wspomniany uległ redukcji do 5 godzin tylko w klasie III.

Z powyższej liczby godzin kursu propedeutycznego oficjalnie na zagadnienia chemiczne przeznaczano 1/3. W gimnazjum wyższem matematyczno-przyrodniczem program z r. 1919 — 21 zastrzega dla chemji nieorganicznej 2 godziny lekcyjne i 4 godziny ćwiczeń praktycznych w półroczu letniem w klasie V, dla chemji organicznej i stosowanej 3 godziny lekcyj teoretycznych i 2 godziny ćwiczeń praktycznych w ciągu całego roku w klasie VI. W programie roku 1922 liczbę godzin chemji zmniejszono w klasie V do 5 tygodniowo w półroczu, w klasie VI chemję ograniczono do jednego półrocza, wyposażając ją w 6 godzin tygodniowo. Wprawdzie w r. 1926 następuje pewna poprawa, gdyż rozporządzenie ministerjalne z 3 lipca tego roku rozciąga naukę chemji w klasie V na cały rok w wymiarze 5 godzin tygodniowo, przeznaczając również 5 godzin w klasie VI w pierwszem półroczu, lecz znowu następne rozporządzenie z 2 stycznia 1929 redukuje wspomniany wymiar godzin tygodniowo do 4. Ten stan rzeczy trwa po dziś dzień[1]). Następująca tabelka tygodniowego wymiaru godzin zobrazuje w liczbach los chemji w najbardziej uprzywilejowanem gimnazjum matematyczno-przyrodniczem w okresie lat 15:

1. r. 1914—1921	kl. $\frac{V}{2}$	6 *godz.*	kl. VI	5 *godz.*	8	godz.
2. r. 1922	kl. $\frac{V}{2}$	5 „	kl. $\frac{VI}{2}$	6 „	5½	„
3. r. 1926	kl. V	5 „	kl. $\frac{VI}{2}$	5 „	7½	„
4. r. 1929—1934	kl. V	4 „	kl. $\frac{VI}{2}$	4 „	6	„

Z gimnazjów innych typów najwyższy wymiar godzin dla chemji uzyskało neohumanistyczne, mianowicie 5 później 4 *godz* przez cały rok w klasie VII; w najbardziej rozpowszechnionem w Polsce gimnazjum — humanistycznem, program z r. 1919 — 1921 wyznaczał na chemję 4 *godz* w klasie VII przez cały rok, w 1922 zredukował naukę chemji do półrocza w klasie VII w wymiarze tygodniowym 4 godzin; wreszcie w gimnazjum klasycznem nowem całą naukę chemji zamyka program w *ok.* 20 godzinach w końcu kursu fizyki klasy VII. Przytoczone liczby wymiaru godzin dla chemji w różnych typach naszej szkoły średniej ogólnokształcącej świadczą, że nasz przedmiot nie zdobył sobie dotąd należnej a trwałej postawy wśród innych szkolnych dyscyplin. Potwierdzają ten nasz pogląd inne fakty, mianowicie: programy nie wyodrębniają chemji jako oddzielnej dyscypliny szkolnej, lecz włączają ją do wspólnego tytułu: *Fizyka z kosmografją i chemją;* w regulaminie egzaminu dojrzałości wśród przedmiotów egzaminu piśmiennego brak chemji zupełnie chociaż jest fizyka, na egzaminie ustnym chemja traktowana jest na przyczepkę do

[1]) Por. J. Harabaszewski. Metodyka Chemji, str. 255. Warszawa — Lwów Książnica Atlas r. 1932.

fizyki, na świadectwie maturalnem abiturjent otrzymuje, jeśli obrał za przedmiot egzaminu fizykę, ocenę wspólną dla chemji i fizyki.

Tak się przedstawiają ramki zewnętrzne, w które zamyka chemję program oficjalny. Zkolei zająć się należy pytaniem, czem program każe wypełnić te ramki? Inaczej mówiąc, rozpatrzeć materjał naukowy, zalecany przez program. Nie może być mowy o przytaczaniu *in extenso* programu naukowego, ciekawy czytelnik znajdzie go w aneksach wspomnianej metodyki chemji, dla orjentacji ogólnej poprzestaniemy na charakterystyce zwięzłej materjału naukowego. Program gimnazjum klasycznego nowego podaje elementarne wiadomości z chemji, jako cel nauczania stawia zaznajomienie się ucznia z najprostszemi zjawiskami chemicznemi. Rzecz prosta, że wobec *ok 20 godz*, przeznaczonych na naukę chemji, niepodobna o czem innem myśleć, jak o przypomnieniu pewnych partyj z kursu propedeutycznego, może o nieco odmiennem naświetleniu ich zgodnie z potrzebami umysłu dojrzewającego siedmioklasisty.

Materjały naukowe w programach gimnazjum matematyczno-przyrodniczego i humanistycznego posiadają ogólny charakter jednakowy. W gruncie rzeczy wszystkie one zawierają pozycje kursu systematycznego chemji, opartego na idei układu okresowego, a poprzetykanego podstawowemi, prostemi zagadnieniami z chemji ogólnej, wreszcie dopełnionego partjami chemji organicznej.

Treść i zakres programu naukowego, tak ujętego, różnią się wymiarami zależnie od typu gimnazjum. Największy wymiar znajdujemy oczywiście w programie gimnazjum matematyczno-przyrodniczego, znacznie zredukowano go w dziale metali i związków organicznych w gimnazjum humanistycznem, ale charakter prawie wcale się nie zmienił.

W pierwszych programach była pozycja p. n. „chemja stosowana", z następnych ona znikła, zamiast niej zjawiła się uwaga coraz dobitniej akcentująca postulat wiązania przy każdej sposobności zagadnień naukowych z praktyką życia codziennego, z rolnictwem, przemysłem, obroną kraju.

Program naukowy, jak i wymiar godzin chemji ulegał fluktuacji, która doprowadziła do poważnej redukcji przeważnie w zakresie chemji ogólnej. Z czasem usunięto z programu całkowicie np. dysocjację elektrolityczną, sprowadzono katalizę do jednego przykładu. Sam termin „kataliza" uległ w pewnym momencie ekskomunice, nawet w programie gimnazjum matematyczno-przyrodniczego, dopiero po długiem staraniu udało się go tam przemycić w nawiasie.

Z uwag powyższych sam czytelnik wysnuje sobie wniosek o niezbyt pomyślnym losie chemji, jako dyscypliny szkolnej w pierwszem pietnastoleciu Polski Odrodzonej. Dla lepszego oświetlenia sytuacji czytelnik zrobi dobrze, gdy zajrzy do programu chemji szkolnej u naszych sąsiadów z zachodu i wschodu (aneksy Metodyki chemji).

W najbliższych latach stan rzeczy ulegnie znowu zmianie. Ustawa szkolna z 11 marca 1932 wprowadza dwa stopnie szkoły średniej ogólnokształcącej: stopień niższy reprezentować ma gimnazjum 4 klasowe, poniekąd odpowiadające III — VI klasom dotychczasowego pełnego gimnazjum humanistycznego z łaciną, stopień wyższy — liceum 2 klasowe, dla którego takiemi odpowiednikami są obecnie VII i VIII klasa gimnazjalna.

Dotąd opracowane zostały programy poszczególnych przedmiotów dla gimnazjum nowego. Program chemji przewiduje 4 godziny w półroczu letniem klasy III, odpowiada więc programowi dotychczasowego gimnazjum humanistycznego. Jeżeli chodzi o dobór, o zakres materjału naukowego, trzeba stwierdzić, że opracowania dokonano pod hasłem upraktycznienia nauki chemji zgodnie z naczelną tendencją ustawy szkolnej, z myślą o przystosowaniu do psychiki młodzieży i zadość uczynieniu postulatowi jednolitości szkoły.

Program nowego gimnazjum czteroklasowego różni się od dotąd obowiązujących jeszcze przedewszystkiem dlatego, że odrzuca systematykę naukową, a opiera układ materjału faktycznego na podstawie metodycznej Arendta z początku drugiej połowy XIX wieku, nieco zmodyfikowanej przez W. Michalskiego, niedawno zmarłego wizytatora zakładów kształcenia nauczycieli, autora podręcznika *Przyroda martwa*. Dążność do daleko posuniętego praktycyzmu pociągnęła za sobą redukcję elementów teoretycznych do minimum, przyszłość niedaleka — program chemji realizować będzie gimnazjum za 1½ roku — pokaże czy zastosowane minimum teorji, a nasycenie praktycznemi zagadnieniami, odpowie potrzebom psychiki młodzieży w tym okresie nauki szkolnej.

Od zagadnienia samego programu chemji szkolnej przejdziemy do sposobów nauczania, metod nauczania chemji, zalecanych przez Naczelne Władze Szkolne. W pierwszym okresie naszej Odrodzonej szkoły sfery oficjalne proklamowały niemal wszechwładztwo tak zwanej heurezy. Z czasem prawdopodobnie wobec nierzadkich objawów wypaczenia, sparodjowania przez nazbyt gorliwych, a nieudolnych zwolenników hasła głoszonego, następnie pod wpływem nowych tendencyj reformatorskich w szkolnictwie panowanie heurezy zaczęło słabnąć, pozostał w każdym razie po niej zdrowy osad w formie postulatu pracy laboratoryjnej ucznia jaknajbardziej samodzielnej. Ten postulat nietylko nie został odrzucony przez ostatnią reformę, lecz przeciwnie doznał większego jeszcze poszanowania niż dotychczas: z 4 godzin, przeznaczonych na naukę chemji w półroczu letniem klasy III, program nowy poświęca 3 na ćwiczenia praktyczne, inaczej na pracę laboratoryjną ucznia.

Postulat samodzielnej (w skali, odpowiadającej wiekowi) pracy laboratoryjnej ucznia odpowiada jaknajlepiej charakterem swym pracy badawczej chemika[2]) dlatego każdy chemik, zresztą nietylko chemik, lecz każdy obywatel laik, rozumiejący rolę chemji w życiu kulturalnego społeczeństwa, powinien się cieszyć z uznania przez sfery oficjalne tego postulatu za warunek sine quo non w skutecznem nauczaniu chemji szkolnej w Polsce. Niepodobna powstrzymać się na tem miejscu od uwagi, że, jeżeli mowa o reformie nauczania chemji, w zakresie metodycznym szkolnictwo średnie ogólnokształcące posunęło ją znacznie dalej od szkolnictwa akademickiego na tem polu.

Otwarcie przyznać trzeba, że, o ile w dziedzinie wyposażenia chemji w godziny, w ramach programów naukowych, obraz chemji szkolnej musiał wypaść posępnie, o tyle ten obraz nabiera barw jaśniejszych, gdy przejść do sprawy pomocy i realizacji programów.

Wspomnę najpierw o komisji oceny książek i pomocy naukowych, która spełnia swe zadanie niemal od pierwszych chwil Odrodzenia, ułatwiając szkole orjentację w odpowiednim materjale, następnie zatrzymam się nieco dłużej nad wysiłkiem, podjętym na tem polu przez Ministerstwo Oświaty w okresie mniejwięcej pięciu lat ostatnich. Właśnie w tym

---

[2]) Próbę rozwinięcia tej kwestji zamieściłem w wydawnictwie ministerjalnem *Fizyka i chemja w szkole* tom II, str. 66.

czasie Ministerstwo powołało do życia instytucję instruktorów. Instruktor fachowiec spełnia rolę doradcy w stosunku do swych kolegów-nauczycieli, okazuje pomoc w rozwiązywaniu zagadnień metodycznych, spieszy z pomocą — informuje w zakresie literatury naukowej, literatury metodycznej, urządzenia, zaopatrzenia pracowni szkolnej i t. p. Do obowiązku instruktora należy ocena zgłoszeń o zasiłek pieniężny, po który zwracają się szkoły państwowe do Ministerstwa, uczestniczenie w kursach metodycznych, programowych, we wszelkiej pracy, związanej z jego fachem, jego przedmiotem szkolnym, którego jest rzecznikiem, orędownikiem oficjalnym. Przy instruktorze istnieje komisja doradcza, składająca się z nauczycieli chemji. Poza instruktoratem, jak w naszym przypadku instruktoratem chemji, Ministerstwo zorganizowało pracownię dydaktyczną chemji przy Muzeum Oświaty i Wychowania. W tej pracowni nauczyciel chemji znajdzie wzory umeblowania, urządzenia, zaopatrzenia sali laboratoryjnej, gabinetu chemicznego podług norm, opracowanych przez Ministerstwo, w niej dostanie informację, radę fachowca, w niej nawet może pracować nad rozwiązaniem interesującego go zagadnienia metodycznego. Dla usprawnienia nauczania nasze Ministerstwo powołało do życia zupełnie nową instytucję w postaci ognisk metodycznych. Ognisk takich dla chemji dotąd powstało dwa: we Lwowie i Chorzowie-Królewskiej Hucie. Rolę ogniska można z dużą dozą słuszności przyrównać do roli instruktoratu z tem zastrzeżeniem, że instruktorat swemi wpływami obejmuje całe państwo, wpływy zaś ogniska ograniczają się do pewnego terytorjum, mianowicie do okręgu szkolnego; podporządkowane ono jest instruktoratowi.

Do szeregu środków, poczynań Ministerstwa, zmierzających do podniesienia stanu nauczania chemji w szkole średniej ogólnokształcącej zaliczyć jeszcze należy wydawnictwo *Poradnika* ministerjalnego, którego zeszyt 6 poświęcony był sprawie urządzenia sali laboratoryjnej, gabinetu chemicznego dla potrzeb szkolnych, wreszcie organizowanie kursów metodycznych, programowych podczas wakacyj czy w czasie nauki szkolnej. Powyżej dokonane krótkie zestawienie prac Ministerstwa w dziele usprawnienia nauki chemji szkolnej powinno wzbudzić otuchę w czytelniku co do dalszego losu chemji w naszej średniej szkole ogólnoszktałcącej wbrew niepokojącym obawom, które mogły powstać z racji upośledzenia programowego niedoboru w zakresie wymiaru godzin.

Programy, wskazania metodyczne, normy laboratoryjne wreszcie sama akcja pomocnicza czynników kierowniczych, dostarczają tworzywa do takiego lub innego ideału, ale w jakim stopniu ideał realizuje się w życiu, o tem pouczyć może nas obserwacja praktyki szkolnej. Nieco informacyj, dotyczących pewnych objawów praktyki chemji szkolnej, da nam ostatnia część tego szkicu.

Omówny najpierw krótko stan urządzeń laboratoryjnych, pomocy naukowych czyli zasadniczych warunków pracy laboratoryjnej ucznia, a następnie poruszymy już tylko zlekka sprawę dotacji laboratorjum i przygotowania fachowego nauczyciela. Materjału faktycznego dostarczy nam referat, zamieszczony w Nr. 4 kwartalnika *Fizyka i chemja w szkole*, z czerwca 1933 r., a oparty głównie na wynikach ankiety z r. 1931. Wobec dość wczesnej daty ankiety mógłby kto wystąpić z zarzutem nieaktualności danych, ale ten zarzut można odeprzeć uwagą, że ostatnie lata kryzysowe nie sprzyjały postępowi, wymagającemu nakładów, raczej mogły przyprawić o mniejsze lub większe szczerby i obraz wypaść może jako bardziej na różowo podmalowany, niż do tego uprawnia rzeczywistość.

Ankieta objęła 269 gimnazjów państwowych, dla orjentacji dodam że wszystkich szkół średnich ogólnokształcących, państwowych i prywatnych, w r. 1929/30 było 759[3]), gimnazja państwowe stanowiły *ok.* 35,5%. Na podstawie osobistej obserwacji mogę stwierdzić ogólnie, że o ile wyjątkowo dobrze uposażonych laboratorjów można stosunkowo więcej znaleźć wśród szkół prywatnych, niż państwowych (tu i tam zresztą niewiele), to postawionych na stopie odpowiedniej laboratorjów szkolnych stanowczo więcej spotykamy w szkolnictwie państwowem, niż w prywatnem.

Ankieta ujawniła brak zupełny laboratorjum chemicznego czy wspólnego dla chemji i fizyki w dwóch gimnazjach matematyczno-przyrodniczych na ogólną ich liczbę 45, w 19 gimnazjach humanistycznych na 164 i w 13 gimnazjach klasycznych na ogólną liczbę 60, co wyraża się w następujących odsetkach: 4,44%, 11,59% i 21,67% dla poszczególnych typów a dla ogółu szkół państwowych: 13,75%.

Podług norm ministerjalnych laboratorjum czy pracownia szkolna składa się z sali laboratoryjnej i gabinetu chemicznego, sala laboratoryjna ma być odrębna dla chemji w gimnazjum matematyczno-przyrodniczem, wspólna dla chemji i fizyki w gimnazjach innych typów, gabinet chemiczny we wszystkich typach zachowuje odrębność. W odpowiedziach na ankietę laboratorjum sprowadzono przeważnie do sali laboratoryjnej, z uwag dotyczących gabinetu chemicznego wynikałoby że braki tej pozycji sięgają dla ogółu gimnazjum 40,15%.

Nie od rzeczy będzie zatrzymać się nad kwestją wymiarów sali laboratoryjnej. Normy Wydziału Budowlanego Ministerstwa W. R. i O P wynoszą 6 *m* na 10 *m* względnie na 11 *m*, z dat ankiety wynika, że w 40% gimnazjów matematyczno-przyrodniczych, 50%, humanistycznych i 36,7% klasycznych wymiary sali nie sięgały 50 m^2. Sprawę urządzeń laboratorjum chemicznego ograniczymy do trzech głównych pozycyj: umeblowania, dygestorjum, inwentarza.

Umeblowanie t. j. stoły laboratoryjne do pracy, szafy, taborety według modeli, podanych w przytoczonym raz już przezemnie *Poradniku* Nr. 6 posiadało 11,11% gimnazjów matematyczno-przyrodniczych, 31,09% humanistycznych i 36,67% klasycznych.

Znacznie gorzej w świetle wyników ankiety przedstawia się pozycja dygestorjum; zupełny brak jego stwierdziło 22,22% gimnazjów matematyczno-przyrodniczych, 51,83% humanistycznych i 51,66% klasycznych; uznało za niedostateczne istniejące u siebie dygestorja 2,22% gimnazjów matematvczno-przyrodniczych, 1,22% gimnazjów humanistycznych.

Pozycja pod nazwą inwentarza obejmuje narzędzia pracy laboratoryjnej. *Poradnik* rozróżnia trzy rodzaje inwentarza: uczniowski, stołu laboratoryjnego i ogólny demonstracyjny. Ze względu na to, iż podstawę nauczania chemji stanowi praca laboratoryjna ucznia, zredukujemy swe rozważania do inwentarza uczniowskiego, obejmującego komplet niezbędnych naczyń i prostych przyrządów chemicznych, służących zazwyczaj dwom uczniom do pracy w laboratorjum. Do kompletnego braku inwentarza uczniowskiego przyznało się w ankiecie 4,44% gimnazjów matematyczno-przyrodniczych, 14,03% humanistycznych, 23,33% klasycznych, zaopatrzenie w inwen

[3]) Poradnik statystyczny ostatni (III) podaje dla tego roku liczbę szkół najpóźniejszą.

tarz wzmiankowany uznało za niedostateczne 55,56% gimnazjów matematyczno-przyrodniczych, 58,59% humanistycznych i 53,35% klasycznych. Dla uplastycznienia obrazu zestawimy w tabelkę daty ilustrujące stan posiadania sal laboratoryjnych i zaopatrzenie w inwentarz uczniowski w szkołach trzech typów:

GIMNAZJA

Matem.-przyrodnicze			Humanistyczne			Klasyczne		
Ogólna liczba szkół 45			Ogólna liczba szkół 164			Ogólna liczba szkół 60		
Sala laborat. Brak	Inwentarz Brak	Inwentarz niedostateczny	Sala laborat. Brak	Inwentarz Brak	Inwentarz niedostateczny	Sala laborat. Brak	Inwentarz Brak	Inwentarz niedostateczny
4,44%	4,54%	55,06%	11,59%	14,03%	58,54%	21,67%	23,33%	53,33%

Funkcjonowanie laboratorjum wymaga nakładu pieniężnego stałego w postaci dotacji miesięcznej, czy rocznej na pokrycie kosztu zużytych chemikaljów, zniszczonych przyrządów, naczyń laboratoryjnych, renowacji sprzętu laboratoryjnego, wymaga przedewszystkiem fachowego kierownictwa.

Jak rzeczywistość odpowiada na te wymagania?

Podług ankiety z r. 1931 w 56,54% gimnazjów na potrzeby laboratorjum nie przyznano w tym roku najmniejszej kwoty, laboratorja żyły z zasobów dawnych lat, z przygodnych datków od uczniów, wreszcie z ofiarności nauczyciela. Wśród sum dotacyjnych, przytoczonych w ankiecie figurują takie kwoty roczne jak 9, 10 złotych.

Wobec takiego postawienia kwestji dotacji trudno mówić o jakiem takiem zadośćuczynieniu potrzebom nauki laboratoryjnej chemji.

Wreszcie sprawę przygotowania fachowego kierowników pracy laboratoryjnej ucznia, inaczej nauczycieli chemji oświetla dostatecznie jasno jedna data, zaczerpnięta z ankiety: zaledwie 36,06% uczących chemji w gimnazjach, posiadało wykształcenie naukowe, fachowe chemiczne. Przeszło 60% mniej więcej 2/3 ogółu uczących chemji stykało się z chemją podczas swego studjum akademickiego ledwie „pobocznie" albo nawet, jak matematycy, wcale nie mieli z tym przedmiotem nic do czynienia.

Wśród różnych niedomagań w stanie chemji szkolnej u nas, brak należytego przygotowania fachowego nauczycieli zaliczyć wypada do bardzo ważnych, domagających się szybkiego zaradzenia szczególniej wobec nastawienia programu chemji w nowem czteroklasowem gimnazjum.

Krótki szkic chemji szkolnej w okresie 15 lat naszego odrodzenia państwowego zakończymy wzmianką o literaturze podręcznikowej i popularno naukowej dla młodzieży szkolnej.

Podręczników, ściśle odpowiadających wymaganiom programów obowiązujących, dotąd szkoła nie otrzymała, ale istniejące zadowalają naogół potrzeby uczących się, zarówno w zakresie teorji, jak i pracy laboratoryjnej. Literaturę metodyczną reprezentuje jedna książka. Dotkliwy brak odczuwamy, gdy wkraczamy na teren lektury popularno-naukowej, a mieć ona będzie osobliwie doniosłe znaczenie dla realizacji nowego programu. Za to poszczycić się możemy kwartalnikiem, poświęconym zagadnieniom dydaktycznym, metodycznym: *Fizyka i Chemja w Szkole*[4]).

Przemysł Chemiczny w Nr. 5 — 6 z r. 1926 na czele numeru pisał: „Dnia 1 czerwca 1926 wybrany został Prezydentem Rzeczypospolitej Prof. Dr. h. c. Ignacy Mościcki, Dyrektor Chemicznego Instytutu Badawczego.

Dając wyraz swej radości z powodu tego wyboru i składając Panu Prezydentowi najserdeczniejsze życzenia pełnego powodzenia na Jego drodze jesteśmy pewni, że oddajemy tem powszechną opinję chemików polskich.

Chemicy patrząc codziennie na przemianę wartości dóbr materjalnych narodu i przykładając do niej stale ręki znają dobrze doniosłość planowych wysiłków nad zapewnieniem krajowi samowystarczalności i niezależności w tym względzie. A właśnie przy organizowaniu pracy w tym kierunku obecny Pan Prezydent stał zawsze na czele chemików naszych. To też ufamy, że czas Jego Prezydentury przyniesie narodowi poza innemi korzyściami jeszcze i utrwalenie w umysłach, przynajmniej sfer kierujących jasnej świadomości o tem, jak doniosłym jest ten podstawowy problem gospodarki państwowej, jak czuły na małe nawet omyłki i jak głębokiej znajomości spraw trzeba, aby nim kierować po jedynej drodze ciągłego rozwoju".

Szkoła ogólnokształcąca ma wychować młodzież na twórczych świadomych swego obowiązku obywateli państwa polskiego, nauka chemji jak każda inna dyscyplina spełni swe zadanie na swoim odcinku, jeżeli wpoi w wychowańców świadomość roli chemji w życiu społeczeństwa, w życiu Państwa, i w ten sposób stanie się czynnikiem, „utrwalenia w umysłach przynajmniej sfer kierujących jasnej świadomości tego, jak doniosłemi są wysiłki planowe chemików nad zapewnieniem krajowi samowystarczalności i niezależności".

Czy stan chemji szkolnej w chwili obecnej uprawnia do twierdzenia, że szkoła swoje zadanie spełnia w zakresie naszego przedmiotu? Na to bez poważnych zastrzeżeń nie podobna dać odpowiedzi pozytywnej. Czy nowy program da więcej szans pomyślnego rozwiązania zadania? Na to odpowie przyszłość.

RÉSUMÉ.

L'auteur discute les programmes de l'enseignement de la chimie dans les gymnases anciens et nouveaux. Il caractérise les méthodes d'enseignement et les moyens spéciaux, fournis par le Ministère des Cultes et de l'Instruction Publique, comme: instructeurs, laboratoire didactique de chimie et autres. Il expose l'état réel du matériel scolaire et la préparation effective des professeurs d'après les résultats d'une enquête.

[4]) Wychodzi w Wilnie pod redakcją A. Dmochowskiego i W. Staszewskiego od października 1932 r. Jest on wznowionem wydawnictwem rocznika, który zainicjował w r. 1927 ówczesny wiceminister T. Łopuszański i którego wyszły 2 tomy (I tom r. 1927, II tom r. 1928).

O pewnych wspólnych zagadnieniach szkoły ogólnokształcącej i akademickiej

Quelques problèmes communs de l'enseignement secondaire et supérieur

Tadeusz W. JEZIERSKI

Nadeszło 5 czerwca 1934

Dwie szkoły: średnia ogólnokształcąca (gimnazjum) i akademicka zdawałoby się powinny współpracować ze sobą w częstem porozumieniu. Gdy pierwsza daje drugiej młodzież, która ma się poświęcić bardziej specjalnym studjom, druga daje pierwszej tych, którzy tę młodzież wychowują i kształcą. Jakie są przyczyny, że niema wspólnej instytucji, gdzie liczni przedstawiciele obu szkół mogliby się stykać, łącznie rozważać interesujące ich zagadnienia, dążyć do wyrównania braków, które jedni widzą w działalności drugich, w to nie będziemy wchodzili. Możnaby sobie życzyć, aby wspólny kontakt profesorów i nauczycieli odbywał się nie od przypadku do przypadku bardzo rzadkiego i nie pomiędzy poszczególnemi jednostkami, lecz był bardziej częsty i ogólny.

Z ustawy o szkołach akademickich wynika, że naczelnem zadaniem tych instytucyj jest pielęgnowanie i rozwijanie nauki, oraz szerzenie wiedzy celem przygotowania najwyżej wykwalifikowanych specjalistów: lekarzy, inżynierów, adwokatów i t. d.

Sama zasada, że coś ma być wykonane i to wykonane dobrze, bez niedomagań, z precyzją, decyduje o tem, kto powinien uskutecznić dane zadanie, rozwinąć dane ideje. Nie można powierzyć odpowiedzialnych stanowisk tym, którzy nie będą mogli podołać włożonym na nich trudom. Stara maksyma the right man on the right place święci w całym świecie coraz większe zwycięstwo. Pochodzenie, nawet bogactwo nie grają już tak dominującej roli, jak w czasach przedwojennych. Dziś na pierwszy plan, jako walory jednostki, występują: zdolności umysłowe, energja w pracy i wytrwałość.

Od absolwentów szkół akademickich wymagamy, aby posiadali nie tylko pewien zasób wiedzy specjalnej, lecz także inteligencję, zdolność i możność wykonania twórczego czynu; bez tych czynników operować nabytemi wiadomościami można tylko mechanicznie. Wymagania takie dobitnie podkreślają, że wychowańcy szkół akademickich muszą być obdarzeni takiemi wartościami umysłu i ducha, które pozwoliłyby im zająć kierownicze stanowiska nietylko na ciasnym terenie fachowej pracy, lecz i na szerszej arenie życia.

Wiedzę specjalną szkoła akademicka daje sama, obowiązkiem jej jest rozwijać inteligencję i zdolności do samodzielnej pracy wśród swych wychowanków; jednak, aby zadanie swoje mogła spełniać należycie, muszą szkoły ogólnokształcące dostarczać jej młodzieży odpowiednio przygotowanej do wysiłków, które tę młodzież oczekują w czasie studjów akademickich.

Zależność wydajnej pracy od zespołu pracujących rzuca się w oczy każdemu, kto ze szkołami akademickiemi miał do czynienia, czy sam się ucząc, czy, jeszcze lepiej, ucząc innych. Wysiłki uczących, celem utrzymania wysokiego poziomu wiedzy, planowej, konsekwentnej i wydajnej pracy, będą się rozbijały, jeśli trafią na brak odpowiednio zestrojonej i przygotowanej młodzieży. Przełamywanie oporu biernych, dopingowanie zbyt słabych, zmuszanie do uczciwego traktowania nauki tych, którzy szukają tylko zdobycia dyplomu, oto są sprawy, które, o ileby się zbyt często powtarzały, mogą wypaczyć zadania szkół akademickich. Tracenie energji na uczenie tych, którzy ani sobie, ani tem bardziej innym nie przyniosą pożytku swym skromnym zapasem wiedzy fachowej, brakiem entuzjazmu, lub chociażby głębszego zainteresowania swoim zawodem, — to niedopuszczalna rozrzutność. Nie należy spalać węgla, jeśli wiadomo, że wydzielone ciepło nie będzie zużyte z pożytkiem. Trzeba przytem pamiętać, że wielu z tych, którzy mają małe możliwości, nie nazbyt wielką wiedzę, słabą wolę, odznacza się wybujałemi aspiracjami. Aspiracje te, bez możności ich zrealizowania, tworzą destrukcyjnych malkontentów.

Mylny jest pogląd, że sprawa wypuszczania przez szkoły akademickie takich lub innych wychowanków, to tylko osobista kwestja tych, którzy otrzymują dyplomy. Szkoły akademickie są dobrem ogólnem, ich ideją — jaknajwyższy poziom; czyż można więc wymagać aby państwo łożyło od paru do kilku tysięcy zł. na kształcenie specjalisty w uczelni akademickiej, udzielało mu dyplomu, który właścicielowi daje wielkie uprawnienia, a więc hojnie obdarowywało każdego, kto zapragnie, bez względu na to czy kwalifikacje jego są naprawdę wartościowe.

Nie można nikomu zabronić dążenia do polepszenia swego bytu, do wybicia się ponad przeciętny tłum, chociażbyśmy zdawali sobie sprawę, że motorem tych dążeń jest egoizm. W tym przypadku jednak, gdy w grę wchodzą sprawy ogólnospołeczne, gdy wiadomo, że wychowańcy szkół akademickich to przyszli kierownicy najpoważniejszych dziedzin życia społecznego, gospodarczego, przemysłowego i t. d., a więc ci, którzy mają decydować o naszem „być albo nie być", powinien powstać czujny krytycyzm w stosunku do wartości kandydatów, pragnących zasiąść na ławie akademickiej.

Dotychczas istniejące programy szkół ogólnokształcących nastawione są na przygotowanie tych, którzy pragną czerpać wiedzę w uczelniach wyższych. Cały szereg wiadomości ma rozszerzyć światopogląd młodzieży, pobudzić jej inteligencję, zaprawić umysł do logicznego myślenia i wytrwałej pracy.

Każdy, kto miał możność porównywania naszej młodzieży z zagraniczną, przyznaje, że nasza należy do najinteligentniejszych, a więc mamy podłoże, na którem można wszystko zbudować. Jeśli jednak przejdziemy do sprawności umysłowej, wdrożenia do logicznego myślenia, napięcia woli w pracy, to w tym przypadku widzimy jeszcze znaczne braki w naszej młodzieży. Może najgorzej jest z wyrobieniem w niej wytrwałości w pracy, a więc tego czynnika, który, jak to podkreślał Napoleon i Goethe, jest znamienny dla genjusza: wytrwałości, która wynosi ponad poziom zarówno pojedyńcze jednostki jak i całe narody. Przykłady z jednej strony starożytnych greków i rzymian, a z drugiej — nowoczesnych anglików, niemców, japończyków, wskazują, że, wraz z zanikiem woli, gnuśnością ginęły jedne, gdy drugie dzięki sile charakteru, wytrwałości swych obywateli rosły, krzepły i zajęły dominujące stanowiska w świecie Musimy się zdobyć na wyrobienie w sobie tej cennej cechy i pamiętać, że w społeczeństwie najbardziej będzie ona musiała obowiązywać przewódców. I tu

szkoła ogólnokształcąca powinna włożyć wiele pracy, aby młodzież naszą zaprawić do poważnych wysiłków.

Nie czas pracować nad ogólnym rozwojem młodego człowieka wtenczas, gdy zaczyna się on poświęcać studjom specjalnym, lecz trzeba go wdrażać do solidnej i odpowiedzialnej pracy od małego dziecka. Ostatecznie obojętne będzie, czy uczeń lub uczennica po opuszczeniu szkoły ogólnokształcącej zna np. 2000 czy 2500 różnych pojęć, wyrazów obcych, lecz czy te wiadomości są rzeczywiście na tyle gruntowne, żeby przy ich pomocy, operując własną wolą, pracą, zdolnościami do logicznego rozumowania, można było dalej się rozwijać, dążyć do zdobycia nowych dziedzin wiedzy.

Szkoła ogólnokształcąca, która przestaje z dzieckiem od abc aż do momentu ukończenia przez nie gimnazjum, powinna oceniać nie tylko zasób wiadomości nabytych w czasie nauki, lecz badać skrupulatnie, jakie są możliwości życiowe każdego jej wychowańca. Rodzice najczęściej są mało krytycznie nastawieni w stosunku do swych dzieci: pragnienie zapewnienia im najlepszego bytu każe ojcu i matce wyszukiwać takie cechy wybitne w dziecku, które predestynowałyby je do zajęcia przodującego czy intratnego stanowiska. Czasem taka opinja jest bodźcem, zachętą dla bardziej ambitnych jednostek, niejednokrotnie jednak wola rodziców popycha dzieci w niepożądanym kierunku: architektem ma zostać jedno dlatego tylko, że w dzieciństwie lepiło domki z gliny, inne powinno się poświęcić chemji, z tej poważnej przyczyny, że lubiło rzucać petardy.

Ważki głos powinno mieć nauczycielstwo w kierowaniu młodzieżą, w przygotowaniu jej do poświęcenia się najodpowiedniejszemu zawodowi stosownie do twórczych lub odtwórczych zdolności, energji, pracowitości poszczególnych jednostek. Nie należy nigdy naginać młodzieży do tego czy innego zawodu, lecz pomagać jej w ocenieniu swoich własnych wartości i możliwości. O ileż doskonalsze wyniki pracy osiągnęłyby szkoły akademickie, gdyby matura gimnazjalna zawierała nie tylko suche cyfry ocen poszczególnych przedmiotów, lecz zwartą charakterystykę każdego maturzysty. Ile ludzkiego balastu odpadłoby naszym wyższym uczelniom, gdyby szkoła ogólnokształcąca wzięła na siebie odpowiedzialność oceny bardziej wnikliwej, niż to widać z trójek, czwórek i piątek figurujących na świadectwie maturalnem.

Jeśli szkoła akademicka pragnie się doskonalić, to powinna wymóc na ogólnokształcącej właściwe przygotowanie młodzieży do poważnego traktowania studjów. Można mieć nadzieję, że przyszłe licea rozwiążą problem wczesnego nastawienia młodzieży na wybór zawodu najbardziej odpowiedniego dla każdego z uczących się, lecz nim to nastąpi, czeka uczelnie wyższe zagadnienie selekcji i to selekcji jaknajwcześniejszej, na pierwszym roku studjów. Wymaga tego zarówno potrzeba zahamowania produkcji inteligencji zawodowej o niskim poziomie wiedzy, jak i oszczędzania pieniędzy na ich kształcenie. Gdybyśmy byli państwem bardzo bogatem, wtedy może lepiej byłoby selekcję taką pozostawić życiu, które eliminowałoby już dyplomowanych, a słabszych, niewytrzymujących konkurencji. Tymczasem musimy pamiętać, że personel nauczający w szkołach akademickich nie jest zbyt liczny, a przecież absorbują go nietylko sprawy nauczania, lecz i pracy naukowej, która stanowi ważną pozycję w dorobku ogólnym.

Dążmy, o ile to tylko możliwe, do odciążenia naszych szkół akademickich od jednostek nietwórczych, niepracowitych; dążmy do tego bez uprzedzeń, z głęboką wiarą, że spełniamy swój obowiązek.

Przed 42 laty Ludwik Pasteur, zwracając się do młodzieży francuskiej, w ten sposób wyraził swój pogląd na istotę studjów: „Nie pozwólcie zapanować nad sobą sceptycyzmowi, nie zniechęcajcie się smutnemi chwilami, które przeżywać musi każdy człowiek i każdy naród. Żyjcie w radosnym spokoju bibljotek i laboratorjów. Pytajcie się przedewszystkiem samych siebie: co uczyniłem dla mojej wiedzy? A gdy już w tej dziedzinie pójdziecie naprzód, pytajcie się: co uczyniłem dla mojej ojczyzny? Aż wreszcie przyjdzie czas, gdy ku wielkiej waszej radości będziecie mogli powiedzieć, że uczyniliście coś dla postępu i dobra całej ludzkości".

Gorące te słowa trzeba zwrócić i do naszej młodzieży.

RÉSUMÉ

On a considéré le problème du rapport entre les Hautes Écoles et l'école secondaire, au point de vue de la préparation convenable des bacheliers aux études indepéndantes dans les écoles supérieurs. On a examiné les conditions qu' on doit poser aux jeunes gens pour les admettre aux écoles supérieurs.

Chemja w przyszłem liceum

L'enseignement de la chimie dans le lycée futur

S. PLEŚNIEWICZ

Nadeszło 17 lipca 1934

Szkolnictwo polskie uległo gruntownej przebudowie. Niedawno dokonaną reformą ujednostajniony został pierwszy okres szkolenia. Dawne gimnazjum niższe zostało zniesione i szkoła powszechna obowiązuje dzisiaj na obszarze Rzeczypospolitej wszystkie dzieci. Unifikacji podległo również nauczanie w gimnazjum. Na podstawie dokonanej reformy możnaby określić zadanie gimnazjum w ten sposób, że ma ono dostarczyć młodzieży elementarnych wiadomości ze wszystkich działów wiedzy, ważnych dla zbiorowości ludzkiej na terenie Polski jako państwa. Podstawową cechą wprowadzonego w życie programu jest dążenie do wyrównania poziomu nauczania we wszystkich uwzględnionych w programie przedmiotach i nadanie treści nauczania charakteru utylitarnego w znaczeniu państwowem. Program gimnazjum w tym właśnie punkcie różni się od programu szkoły powszechnej nastawionego w kierunku podania uczniowi wiadomości użytecznych przedewszystkim dla niego samego i jego najbliższego otoczenia. Młodzież kończąca czteroklasowe gimnazjum jest w założeniu twórców programu przygotowana do objęcia całego szeregu funkcyj w życiu zbiorowem, niewymagających *specjalnego* przygotowania; w tem też znaczeniu posiada *ogólne* wykształcenie. Należy przypuszczać, że jednostki zdolne, których zamiłowania zaznaczą się i zostaną rozpoznane w gimnazjum, skierowane będą do projektowanego liceum, aby mogły się tam przygotować do studjowania działów wiedzy, wymagających długoletniej pracy a przedewszystkiem kilko-

letniego kształcenia w szkołach akademickich. Należy również sądzić, że jednostki, które, nie zdradzając zdolności wybitnych, dadzą się poznać ze swych zamiłowań i usprawnień technicznych, znajdą się po ukończeniu gimnazjum w technicznych szkołach średnich. W odróżnieniu od gimnazjum, nauczanie w liceum powinno podlegać specjalizacji. Ma powstać przyrodniczo-matematyczny, humanistyczny i prawdopodobnie klasyczny typ kształcenia licealnego. W liceum dokonane zostanie sprawdzenie zamiłowań i zdolności i ugruntowanie predyspozycyj ucznia. Od gimnazjum różnić się musi liceum tem jeszcze, że, gdy pierwsze ma na widoku przeważnie własne, w sobie zamknięte cele, drugie będzie musiało spełnić rolę przygotowawczą do studjów wyższych, akademickich.

Wzrost znaczenia chemji w życiu i nauce nowoczesnej, każe się przyjrzeć uważnie, jakie stanowisko zajęła chemja w szkole powszechnej i gimnazjum, i zastanowić się, na czem powinny opierać się wytyczne licealnego nauczania chemji na odcinku najbardziej pod tym względem odpowiedzialnym, czyli w liceum typu matematyczno-przyrodniczego. Im wcześniej podjęta będzie na ten temat dyskusja, tem dojrzalsze pojawią się rady i decyzje.

Zacznijmy od rzeczy już gotowych. W szkole powszechnej zagadnienia chemiczne występują obok fizycznych w nauce o przyrodzie martwej w klasie V i VI. W klasie V program przewiduje następujące tematy.

W rozdziale 1. *O cieple*. ,,Źródła ciepła użytkowego w gospodarstwie domowem. Spalanie przy całkowitym i częściowym dopływie, oraz bez dopływu powietrza (w zamkniętem naczyniu); racjonalne palenie w piecu, kuchni (trzonie kuchennym).

Główne produkty spalania drzewa: węgiel drzewny, popiół, gazy spalinowe (głównie dwutlenek węgla i ,,czad"). Palenisko, jako miejsce wytwarzania gazów spalinowych, kanały piecowe, jako drogi odprowadzania. Charakterystyczne oddziaływanie dwutlenku węgla na wodę wapienną".

W rozdziale 2. ,,*Powietrze czyste a zanieczyszczone*. Działanie powietrza wydychanego i czystego na wodę wapienną. Wpływ oddychania, palenia się lampy naftowej lub świecy na czystość powietrza. Tam, gdzie są używane lampy naftowe: części składowe lampy i ich znaczenie".

W rozdziale 6. ,,*Rozpuszczalność w wodzie*. Rozpuszczanie w wodzie soli kuchennej, cukru i sinego kamienia i krystalizacja tych ciał z wody. Woda mineralna. Woda zaskórna i źródlana. Sposoby oczyszczania wody. Woda miękka i twarda; zmiękczanie wody twardej. Urządzenia, dające dobrą wodę do picia (np. studnia cembrowana, wiercona, wodociąg).

W klasie VI w rozdziale 1. ,,*Skład powietrza*. Spalanie pod kloszem proszku żelaza. Prażenie proszku żelaza przy wolnym dostępie powietrza. Główne składniki powietrza: tlen i azot. Palenie się węgla i siarki w powietrzu, w tlenie". W rozdziale 2. ,,*Obieg węgla*. Dwutlenek węgla, Obieg węgla w przyrodzie: udział w tym obiegu człowieka i zwierząt; przyswajanie węgla przez rośliny zielone; zależność świata zwierzęcego od roślinnego." W rozdziale 3. ,,*Skład chemiczny wody*. Otrzymanie wodoru zapomocą ogrzewania wilgotnego proszku żelaza w rurze. Otrzymanie wody przez spalanie wodoru. Ciężar wodoru w stosunku do powietrza. Tlen jako drugi składnik wody". W rozdziale 4 ,,*Żelazo*. Rudy żelaza; otrzymywanie żelaza z rudy przy pomocy węgla; wielki piec. Gatunki żelaza: surowiec, stal. Zastosowanie tych gatunków żelaza do wyrobu przedmiotów codziennego użytku. Konserwacja przedmiotów żelaznych". W rozdziale 5. ,,*Sól kuchenna, wapień, granit, glina*. Sól kopalniana; warzonka. Wapień pospolity; łupek wapienny, marmur; wapno palone, gaszone. Zastosowanie wapna w budownictwie, rolnictwie i zabiegach sanitarnych; cement, beton. Główniejsze składniki granitu; zastosowanie granitu; produkty jego wietrzenia. Glina. Zachowanie się surowej gliny wobec wody; plastyczność gliny. Wypalanie gliny; cegła, jej porowatość, zachowanie się cegły wobec wody; zabezpieczenie murów od nasiąkania wodą; dreny; gliniane naczynia kuchenne niepolewane i polewane".

Klasy VII szkoły powszechnej nie będziemy tu rozpatrywali; do gimnazjum mają wolny wstęp dzieci po ukończeniu VI klasy.

Jak widzimy z przytoczonych wyżej tematów nauka w szkole powszechnej uwzględnia w zakresie chemji zjawsko palenia, rozpuszczania, zjawisko wymiany gazów podczas oddychyania i asymilacji (roślinnej), porusza skład powietrza i wody, rozpatruje — głównie ze strony użytkowości — kilka ważnych minerałów, surowców i produktów.

W gimnazjum chemja nauczana jest w drugiem półroczu klasy III 4 godziny tygodniowo. Przytaczamy tu program nauki:

Metale i powietrze.

Przemiana metalu pod wpływem powietrza, metale szlachetne. Tlen, jego własności. Skład powietrza. Rola tlenu w procesach oddychania. Środki, zabezpieczające metale przed utlenianiem. Otrzymywanie metali z ich tlenków przy pomocy węgla. Rudy, ich występowanie w Polsce. Polski przemysł metalurgiczny.

Metale i woda.

Działanie metali na wodę. Własności wodoru, jego zastosowanie do napełniania balonów. Synteza i analiza wody. Pojęcie o syntezie i analizie, o związku i pierwiastku.

Siarka, węgiel, krzem (niemetale) i ich tlenki.

Siarka, synteza dwutlenku siarki, jego własności (dezynfekcja, bielenie). Węgiel, synteza dwutlenku węgla, jego własności; zastosowanie (woda sodowa, gaśnice). Wzmianka o obiegu węgla w przyrodzie. Krzemionka, jej najważniejsze odmiany i zastosowania (wyrób szkła). Wzmianka o fosforze.

Siarczki.

Synteza niektórych siarczków metali. Reakcje egzotermiczne i endotermiczne. Siarczki metali, rudy siarczkowe, ich występowanie w Polsce. Wzmianka o otrzymywaniu metali z siarczków. Synteza siarkowodoru.

Chlor, jego związki.

Chlor, jego własności. Bielące działanie wody chlorowej. Synteza niektórych chlorków metali, ich zastosowanie. Chlorek srebra. O fotografji. Polska produkcja soli kamennej. Rozkład soli kuchennej prądem elektrycznym. Wzmianka o solankach, źródłach leczniczych, ich znaczeniu gospodarczem.

Obrona przeciwgazowa.

Istota walki chemicznej. Chlor jako pierwszy gaz bojowy. Wzmianka o innych gazach bojowych. Obrona przeciwgazowa, jej istota i metody. Obrona indywidualna: a) maska, jej budowa i działanie, b) aparaty tlenowe i izolacyjne, ubrania ochronne, c) odkażanie ludzi. Obrona zbiorowa: a) schrony przeciwgazowe i ich urządzenie, zachowanie się

w schronie podczas napadu gazowego i po napadzie, b) pomieszczenia uszczelnione, ich urządzenie. Odkażanie terenu, objektów. Obrona czynna. Silne lotnictwo jako najskuteczniejszy środek przeciw napadom gazowym. Gazy bojowe na usługach człowieka w walce ze szkodnikami.

Pojęcie o atomach i cząsteczkach, wzory chemiczne.

Zjawisko fizyczne i chemiczne. Prawo niezniszczalności materji. Prawo stałości składu. Mieszanina piorunująca. Wzmianka o motorach spalinowych. Hipoteza Daltona. Pojęcie o atomie, ciężarze atomowym. Pojęcie o cząsteczce. Symbole i wzory chemiczne. Wartościowość. Praktyczne znaczenie obliczeń stechjometrycznych.

Zasady, kwasy i sole.

Metale, niemetale, ich tlenki. Otrzymywanie zasad, ich własności, zastosowanie (zaprawa murarska, dezynfekcja). Wzmianka o amonjaku. Otrzymywanie kwasu siarkowego, solnego i azotowego; ich zasadnicze własności i zastosowania. Działanie kwasów na metale, sole. Wzmianka o kwasie węglowym i fosforowym. Polska produkcja kwasu siarkowego i azotowego. Reakcja zobojętniania — sole. Zdrojowiska polskie. Reakcje wymiany. Sole jako minerały (wapienie, gips, ich występowanie w Polsce). Wypalanie wapna. Sole jako najważniejsze nawozy sztuczne.

Związki węgla.

Węgiel jako główne źródło energji w gospodarstwie domowem i przemyśle. Węgiel, naturalne bogactwo Polski. Odmiany węgla: sadza, diament, grafit, ich zastosowanie. Tlenek węgla (czad). Sucha dystylacja węgla kamiennego. Produkty dystylacji, ich zastosowanie w życiu i przemyśle. Węglowodory w przyrodzie: gaz ziemny (metan), ropa naftowa, jej przeróbki oraz zastosowanie w życiu i przemyśle. Polskie złoża ropy naftowej. Wzmianka o wosku ziemnym, asfalcie.

Cukry: gronowy, owocowy i burakowy; ich fermentacja alkoholowa. skrobia. Wzmianka o przemyśle gorzelniczym. Alkohol. Kwas octowy. Wzmianka o innych kwasach organicznych. Błonnik. Wzmianka o jego przeróbkach. Tłuszcze. Mydło. Białko.

W programie gimnazjalnym rzucają się w oczy cztery charakterystyczne cechy. 1. Podstawowe wiadomości teoretyczne zostały sprowadzone do minimum, że przytoczymy tu pominięcie prawa wielokrotności stosunków, zasady Avogadry i pojęcia jonu. 2. Również pominięta została systematyka pierwiastków, a w dziale „związki węgla" widzimy brak przeglądu głównych chociażby grup połączeń organicznych. 3. Rozrosły się wiadomości z dziedziny obrony przeciwgazowej i paru gałęzi przemysłu; te ostatnie potraktowane zostały więcej ze strony geograficzno-społecznej, niż chemicznej. 4. Szczupły, jak na ilość poruszonych tematów gospodarczych, wymiar czasu krępować będzie nauczyciela w wyzyskaniu walorów eksperymentalnej metody nauczania, zresztą zalecanej we wskazówkach do programu.

Program liczy się bardzo (i to jest jego stroną dodatnią) z poziomem umysłowości ucznia III klasy, która odpowiada klasie mniejwięcej V dawnego gimnazjum; pojęcia wymienione przed chwilą w punkcie 1 są zwykle dla umysłu czternasto, piętnastoletniego ucznia rzeczywiście trudne a zagadnienia systematyki (punkt 2) jeszcze obce.

Niebezpieczne jest zbytnie rozszerzenie zagadnień technologicznych. Będą one potraktowane bardzo powierzchownie i oświetlone niekiedy fałszywie ze względu na wątłe podstawy teoretyczne chemji gimnazjalnej. Niebezpieczeństwo tem jest większe, że z reguły, chemji w klasie III gimnazjum nauczać będzie specjalista-fizyk, nieobeznany z technologją chemiczną, a dziać się tak będzie dlatego, że chemja obejmuje drugie półrocze nauki, i że absolwenci wydziałów chemicznych dotąd nie są uprawnieni do nauczania fizyki w gimnazjach.

Najoczywiściej w liceum, a przedewszystkiem w liceum typu przyrodniczo-matematycznego chemja powinna uzyskać dostateczny wymiar czasu. W liceum humanistycznem i klasycznem chodzić będzie o uzupełnienie gimnazjalnej chemji w sensie zaznajomienia młodzieży z chemją jako nauką i metodą, dotąd bowiem podano jej chemję jako użyteczny środek, nie zaś jako naukę. Zważmy, że przedmiot objęty programem III klasy gimnazjalnej jest to, rzec można, popularny kurs „chemji w życiu codziennem" i „chemji na usługach gospodarki krajowej i Państwa". Liceum humanistyczne musi uwzględnić walory chemji w kształceniu umysłu. Liceum matematyczno-przyrodnicze również dbać winno o stronę kształcącą chemji, lecz przedewszystkiem powinno się podjąć trudu przygotowania swych wychowanków do studjów wyższych w szkołach akademickich. Chemja elementarna nauczana w liceum typu matematyczno-przyrodniczego powinna się stać solidną podwaliną dla wiedzy przyszłych medyków, rolników, górników, inżynierów wojskowych, elektryków, mechaników, lądowców wreszcie handlowców (towaroznawstwo), tem solidniejszą, im mniej czasu poświęcić może odpowiedni wydział na przypomnienie i uzupełnienie chemji. Wykładane na uniwersytetach nauki czyste, jak filozofja, biologja, a zwłaszcza fizjologja, fizyka, astronomja, geografja i meteorologja także budować muszą na materjale ogarniętym i na podstawach rozumowych gruntownie przyswojonych podczas nauki w liceum. Co do wydziałów chemicznych uniwersytetu i politechniki, to te poddają studjujących gruntownemu kształceniu od podstaw, ale i one poważnie zainteresowane są w dobrem rozwiązaniu licealnego programu chemji. Chodzi tu mianowicie nietyle o rozległe, ile o doskonale przyswojone wiadomości elementarne, o umiejętne „postawienie głosu" w zakresie chemji.

Z dwuch przytoczonych wyżej racyj (uwzględnienie kształcącego i propedeutycznego znaczenia chemji) sądzę, że zagadnienia gospodarcze w licealnym kursie ustąpić muszą na drugi plan, jakkolwiek przypominane, pogłębiane a może prostowane być powinny wszędzie, gdzie po temu nadarzy się w kursie sposobność. Bardzo jednak zależy, mojem zdaniem, na tem, aby podporządkowane były tematom teoretycznym i w żadnym razie nie obciążały tych tematów, ani też mąciły metody kształcenia. Kurs licealny chemji nie powinien kusić się o wyczerpujące traktowanie wszystkich tematów równomiernie. Dla przykładu: z zakresu chemji chlorowców, obszernie (w znaczeniu zawsze elementarnem) potraktowalibyśmy chlor, podając tylko najważniejsze wiadomości o fluorze, bromie i jodzie. Sądzę, że materjał powinien być ułożony systematycznie, przytem podstawa chemji: ogólne wiadomości o materji i prawach chemicznych, powinna poprzedzać wiadomości szczegółowe czyli systematykę pierwiastków (i związków).

Tyle o materjale programu. Co się tyczy formalnej strony nauczania proponowałbym, aby w zajęciach uczniowskich laboratoryjnych przeważały zagadnienia ilościowe nad jakościowemi, co zgodne byłoby z typem nauczania matematyczno-przyrodniczego, i aby w szerszej mierze,

niż na to pozwala czas podczas studjów akademickich, uwzględniane były ćwiczenia z preparatyki nieorganicznej. Analiza jakościowa ze względu na to, że na studjach wyższych ona to stanowi główny materjał zajęć laboratoryjnych, mogłaby ulec znacznemu skróceniu, a to przez uwzględnienie jedynie najpospolitszych katjonów i anjonów. Sądzę, że przez wzgląd zwłaszcza na medycynę (fizjologja) należałoby wziąć pod uwagę kilka ilościowych oznaczeń elektro-chemicznych, przedewszystkim pomiar p_H. Pożądane jest zrobienie jednego chociażby preparatu organicznego.

Zdaję sobie sprawę, że podawanie tematów w projektowanym układzie materjału nauczania bez przytoczenia ich rozwinięcia szczegółowego, może prowadzić do nieporozumień co do treści, jaką mamy wypełnić dany rozdział. Nie widząc jednak możności wzbudzenia dyskusji inaczej, jak przez podanie konkretnego, i z konieczności krótkiego projektu programu, przytaczam tu taki projekt.

Część ogólna
(podstawy rozumowe chemji).

Układy koloidalne i roztwory. Fizyka cząsteczkowa (w uzgodnieniu z kursem fizyki licealnej). Podział reakcyj chemicznych na typy. Pierwiastki chemiczne. Podstawowe prawa chemiczne: prawo zachowania masy, prawo stałości składu, prawo wielokrotności stosunków, prawo równoważników. Teorja atomowa. Prawa chemiczne Gay-Lussac'a. Założenia Avogadry. Symbolika.

Szybkość reakcji. Kataliza. Reakcje odwracalne. Reguła Berthollet'a. Prawa Faraday'a (wspólnie z fizyką). Teorja elektrolitycznej dysocjacji. Kwasy, zasady i sole. Roztwory molowe i normalne. Pojęcie p_H. Metody oznaczania ciężaru cząsteczkowego i ciężaru atomowego.

Część szczegółowa
(systematyka chemiczna).

Wodór. Gazy szlachetne. *Chlorowce*. *Potasowce*.
Tlen. *Siarka* i siarkowce. Magnez. *Wapń*, stront, bar. Rad.
Azot. *Fosfór*, arsen, antymon, bizmut. Bor. *Glin*.
Węgiel. Teorja budowy. *Podstawy chemji organicznej*.
Krzem. Cyna i ołów.
Chrom. Mangan. *Żelazo*. Platyna. Złoto, srebro, miedź.
Cynk, kadm, rtęć.

Klasyfikacja pierwiastków. Podstawowe wiadomości z dziedziny radjologji i nauki o budowie atomów.

Sądzę, że sprawą nauczania chemji w liceum, tak bardzo dziś aktualną, powinny się zająć nietylko osoby zatrudnione w szkolnictwie średniem, lecz także, i w większej jeszcze mierze, profesorowie uczelni wyższych i czynni w przemyśle inżynierowie, którym zależy na wytworzeniu kadr swoich przyszłych uczniów, współpracowników i następców.

Warszawa. Zakład Chemji Fizycznej
Politechniki Warszawskiej.

Streszczenie.

Nowe programy Ministerstwa Wyznań Religijnych i Oświecenia Publicznego zaledwie w szczupłym zakresie uwzględniają chemję w nauczaniu w szkole powszechnej. Kurs gimnazjalny chemji dąży do zaspokojenia potrzeb szerokiego ogółu i Państwa, traktując teoretyczne podstawy nauki chemji bardzo pobieżnie. Autor uważa, że elementarne podstawy teorji chemji powinny być w dużej mierze uwzględnione w liceum ze względu na ich znaczenie kształcące a specjalnie w liceum typu przyrodniczo-matematycznego ze względu na propedeutyczny charakter chemji licealnej do studjów wyższych w szkołach akademickich. Autor zachęca koła zainteresowane do przedyskutowania swej tezy, dołączając skrót projektu programu chemji jako podstawę do dyskusji.

RÉSUMÉ.

D'après les nouveaux programmes du Ministère des Cultes et de l'Instruction Publique les écoles primaires en Pologne ne peuvent donner en chimie que des notions sommaires. Le cours de chimie enseigné au gymnase tend à satisfaire en premier lieu aux besoins pratiques du citoyen et de l'Etat sans qu'on cherche à approfondir la théorie. L'auteur trouve que les éléments théoriques de la chimie doivent occuper une place convenable dans l'enseignement au lycée et particulièrement au lycée du type physico-mathématique (sciences) étant donné le caractère préparatoire de celui-ci aux études supérieures. L'auteur présente un abrégé de programme de la chimie au lycée et propose aux milieux intéressés à discuter la thèse qu'il développe.

Laboratoire de Chimie Physique
de l'École Polytechnique de Varsovie.

O wykonywaniu pokazowych doświadczeń z gazami bez specjalnych przyrządów.

Expériences de cours avec les gaz sans appareils spéciaux

JERZY STALONY-DOBRZAŃSKI

Zakład Chemji Nieorganicznej Politechniki Warszawskiej

Nadeszło 18 kwietnia 1934

Można niekiedy spotkać się ze zdaniem, że od czasu wynalezienia druku i w ten sposób uprzystępnienia książki dla szerokich mas uczących się, wykład ustny stał się pewnego rodzaju przeżytkiem. Chlubne dzieje samouctwa w Polsce (z czasów przed wojną światową) są rzeczywiście wymownym dowodem, że i bez wykładu ustnego i nawet bez żywego nauczyciela można się wiele nauczyć. Zwolennicy samouctwa mogliby nawet z dużą słusznością twierdzić, że nabyte w tej drodze samodzielnego trudu wiadomości są przyswajane nieporównanie głębiej i trwalej, niż wówczas, gdy są podawane przez nauczyciela w formie zupełnie gotowej i przyswajalnej bez wysiłku. Jednakże ktoś, kto chciałby w całej rozciągłości podtrzymywać twierdzenie o zbędności wykładu ustnego, niewątpliwie popełniałby błąd, gdyż nie uwzględniałby kilku ważnych momentów.

Przedewszystkiem więc, należy wziąć pod uwagę, że na drodze samouctwa (czy to wywołanego koniecznością, czy też niekiedy dobrowolnego) osiągają dobre wyniki tylko stosunkowo nieliczne, wybitniejsze pod względem uzdolnień i charakteru jednostki, obdarzone przytem szczególnie samodzielną umysłowością. Natomiast postulat powszechności nauczania wymaga, ażeby nie wyjątkowe, tylko właśnie przeciętne uzdolnienia były brane za podstawę przy ustalaniu sposobów nauczania, skąd znów wynika potrzeba wydatnej

pomocy nauczyciela. Do tej samej konieczności stosowania wszelkich możliwych środków, ułatwiających uczącym się przyswajanie wiedzy, dochodzimy również, jeżeli zastanowimy się nad faktem, że równolegle z odbywającym się w zawrotnem wprost tempie rozwojem nauk, zwłaszcza przyrodniczych, wzrastają wciąż i wymagania, jakie musimy stawiać umysłom uczących się i to zarówno w kierunku teoretycznym, jak i materjału faktycznego.

Wreszcie jest rzeczą zrozumiałą, że odpowiedź na pytania, czy słuchać wykładu — czy nie, czy korzystać z pomocy nauczyciela — czy nie, może być różna, zależnie od tego, czy mamy do czynienia z przedmiotem teoretycznym, czy też z przedmiotem, którego wykład jest zwykle połączony z pokazami. W pierwszym wypadku można, naturalnie, obejść się bez wykładu o ile rozporządza się odpowiedniemi podręcznikami; jednakże i tu część uczących się zwykle woli tak zwane „żywe słowo", co dowodzi, że dla tych osób droga „przez ucho" jest łatwiejsza, a więc i racjonalniejsza, niż droga „przez oko". W drugim wypadku, naprzykład, przy nauce chemji oczywiście, że najlepszy nawet podręcznik nigdy nie zastąpi wykładu, o ile wykładający dostatecznie docenia rolę pokazu. Trzeba bowiem zdawać sobie sprawę, że chemja, pomimo coraz to wzrastającej rozbudowy teoretycznej, wciąż pozostaje i z pewnością na długo jeszcze pozostanie w znacznej swej części prawdziwą nauką opisową. Uczący się chemji musi być przygotowany na to, że będzie musiał objąć pamięcią tysiące faktów. Należy więc tej pamięci pomóc ile się tylko da. Nic zaś nie będzie tu lepszą pomocą, niż jak najdokładniejsze przyjrzenie się wystawianym w tym celu substancjom, jak najuważniejsze śledzenie przebiegu pokazywanych zjawisk oraz wnikanie w szczegóły używanych przy tem aparatur. Tysiączne skojarzenia, jakie dzięki temu powstają, są dla pamięci nieocenioną pomocą, a nauka chemji przestaje być „papierowa" i zaczyna grać kolorami prawdziwego życia. Jak z tego wynika, wykładający chemję powinien odrazu na początku uświadomić uczących się o tej doniosłej roli pokazów; w szczególności, jeżeli chodzi o uczelnie wyższe, należy jeszcze zaznaczyć, że z tem, co słuchacze mogą zobaczyć na wykładach, później najczęściej już wcale nie spotkają się, gdyż na ćwiczeniach w pracowniach materjał jest traktowany prawie wyłącznie pod kątem widzenia analizy chemicznej (mowa tu o chemji nieorganicznej).

W uczelniach wyższych zaopatrzenie w potrzebne materjały i przyrządy jest zazwyczaj wystarczające tak, że mniejsza lub większa obfitość i dobór pokazów zależy tu głównie od poglądów wykładającego na znaczenie pokazów. Gorzej znacznie sprawa zaopatrzenia wygląda w szkołach średnich, gdzie nauczyciel musi nieraz zadowalniać się nadzwyczaj skromnemi środkami. Jednak i w tych smutnych wypadkach nie należy poddawać się zniechęceniu, gdyż przy pewnej pomysłowości można zorganizować sprawę pokazów wcale nieźle nawet przy bardzo małem zużyciu materjałów chemicznych i przy daleko idącej redukcji i uproszczeniu używanych przyrządów.

Przedewszystkiem więc, zaczynając od zbiorku pokazowego pierwiastków chemicznych w niewielkich zalutowanych rureczkach szklanych i przechodząc dalej do skompletowania możliwie najbogatszej kolekcji substancyj, które będą używane i do pokazów i do wykonywania doświadczeń, należy odrazu zaznaczyć, że poza nielicznemi, używanemi w nieco większych ilościach odczynnikami, wszystkie inne substancje wystarczą nam w ilościach nie większych niż 10 — 20 *g* i najdogodniej mogą być przechowywane w niewielkich probóweczkach o rozmiarach np. 14 × 80 *mm*. Probóweczki te z reguły zatykane są zwyczajnemi koreczkami, na których bezpośrednio można umieszczać napis o zawartości. Większa ilość takich probóweczek, mianowicie 66, mieściła mi się zupełnie wygodnie w niewielkim (o rozmiarach 7,5 × 57 × 5 *cm*). bloku drewnianym o tyluż wywierconych w nim (nie nawylot!) otworach. Do przechowywania substancyj używanych w bardzo małych ilościach, mogą służyć mniejsze rureczki o wymiarach np. 9 × 50 *mm*. W ten sposób cały skład materjałów chemicznych w ilości 200 — 300 substancyj może mieścić się w kilku takich blokach, zajmując bardzo mało miejsca.

Co się tyczy samego sposobu wykonywania doświadczeń, to staramy się tu połączyć jak najmniejsze zużycie materjałów z jak najlepszą widocznością. W drodze kompromsiu tych dwóch sprzecznych wymagań dochodzimy do metody wykonywania niemal wszystkich doświadczeń poprostu w zwyczajnych probówkach. Dla polepszenia widoczności umieszczamy próbówki, w których odbywają się pokazywane zjawiska, na odpowiedniem tle: barwne roztwory, zmiany ich barw, strącanie się barwnych osadów, wydzielanie się barwnych gazów lub par pokazujemy na białem tle, białe lub jasne osady, białe dymy — na czarnem tle. Jako tło może służyć kawałek tektury odpowiedniej wielkości, oklejony z jednej strony jak najbielszym papierem, z drugiej — czarnym papierem, lub lepiej, czarnym aksamitem.

Taka probówkowa metoda oczywiście nie nastręcza żadnych trudności przy wykonywaniu doświadczeń z substancjami stałemi lub ciekłemi, natomiast, jeżeli chodzi o doświadczenia z gazami, to w tym wypadku przyzwyczajeni jesteśmy tradycyjnie do operowania całą ciężką artylerją najrozmaitszych gazomierzy, aparatów Kippa, flaszek Wulfa, wanien pneumatycznych, cylindrów, kolb i t. d. Kiedy jednak znalazłem się w takiej sytuacji, że nie rozporządzałem temi przyrządami i pomimo to nie chciałem zrezygnować z pokazów, przekonałem się, że zarówno otrzymywanie gazów, jak i operowanie niemi, zupełnie dobrze daje się przeprowadzić w probówkach. Doświadczeniem swem w tym kierunku chcę właśnie w niniejszej notatce podzielić się z tymi czytelnikami, których to może zainteresować.

Otóż, nietrudno domyśleć się, że czynnikiem ogromnie ułatwiającym operowanie gazami w otwartych probówkach (lub innych naczyniach) będą różnice pomiędzy gęstościami odnośnych gazów a gęstością powietrza. Wszystkim, oczywiście, znany jest fakt, że gazami ciężkiemi, jak np. dwutlenkiem węgla lub chlorem, bardzo łatwo jest napełnić otwarte od góry naczynie, wprowadzając te gazy rurką sięgającą dna naczynia; z takiego napełnionego już naczynia można dalej „przelać" gaz do innego otwartego naczynia poprostu tak samo, jakgdyby się przelewało ciecz. Naturalnie, operacje takie będą odbywały się tem łatwiej i zupełniej, im cięższe będą gazy, lub odwrotnie, przy nalewaniu gazów lżejszych od powietrza (wówczas naczynie, do którego nalewa się odwrócone jest dnem do góry) im będą lżejsze. Okazuje się jednak, że i gazy stosunkowo nieznacznie różniące się gęstością od powietrza (O_2, H_2S) również wcale łatwo dają się przelewać. Sprawa wykonywania takich doświadczeń bardzo upraszcza się jeszcze i dlatego, że w większości wypadków nie jest wcale konieczne, ażeby używany do reakcji gaz był gazem czystym, stuprocentowym, np. powietrze zawierające kilka procentów chloru będzie wydzielać jod z roztworu jodku potasowego podobnie jak i czysty chlor.

Technika takiej gazowo-probówkowej metody jest bardzo prosta. Gaz wytwarzamy w probówce, przyczem ilości użytych materjałów bierzemy odpowiednio do ilości gazu, jaka nam będzie potrzebna; w każdym razie raczej należy wystrzegać się wytwarzania znacznego nadmiaru gazu, zwłaszcza jeżeli chodzi o gazy silnie cuchnące lub szkodliwe; mały nadmiar gazu, choćby cuchnącego, nie szkodzi, gdyż przy tej sposobności uczący się właśnie zapoznają się z jego charakterystycznym zapachem; jeżeli spostrzegamy, że użyliśmy materjałów za dużo, przerywamy wydzielanie się gazu, rozcieńczając zawartość probówki wodą i wylewając wszystko do słoika z przykrywką, zawierającego również wodę lub odpowiedni roztwór, przerywający jeszcze radykalniej wytwarzanie gazu. W celu nalania wydzielającego się gazu pochylamy probówkę-generator dość silnie tak, żeby tworzyła u poziomem kąt około 30^0 i przystawiamy bezpośrednio do jej wylotu wylot innej probówki, zawierającej substancję, z którą gaz ma reagować; ta ostatnia probówka może stać pionowo lub lepiej tworzyć z pionem kąt około 30^0 (czyli z probówką-generatorem około 90^0). Jeżeli wśród audytorjum znajdzie się ktoś szczególnie sceptycznie usposobiony, kto chciałby np. twierdzić, że obserwowana reakcja nie jest powodowana gazem, lecz kropelkami cieczy porywanej przez gaz (np. kropelkami kwasu solnego przy burzliwem reagowaniu tegoż z marmurem), to postępujemy w ten sposób, że najpierw nalewamy gazu do czystej suchej probówki, a dopiero z tej probówki do innej, gdzie ma się odbyć reakcja. Również do próżnej probówki musimy nalewać gazy lżejsze od powietrza, gdyż probówka ta musi wówczas być zwrócona otworem ku dołowi.

Jeżeli mamy do czynienia z gazami o znacznej gęstości, to nawet przy takiem najprostszem nalewaniu z probówki do probówki możemy otrzymać w probówce-odbiorniku gaz stosunkowo mało rozcieńczony powietrzem, o ile operujemy dostatecznym nadmiarem gazu. Jeżeli jednak chodzi o gazy lżejsze od powietrza lub mało różniące się odeń gęstością i jeżeli przytem zamierzone doświadczenie wymaga gazu czystego lub bardzo wysokoprocentowego, to należy probówkę-odbiornik zaopatrzyć w następujące proste uzupełnienie. Mianowicie, probówkę tę zatykamy koreczkiem, przez który przechodzą dwie rurki: jedna dłuższa, sięgająca wewnątrz probówki prawie do jej dna, druga krótsza, kończąca się od wewnątrz probówki tuż przy korku. Na zewnątrz probówki obie rurki wystają na 4 — 5 *cm* i są nieco odgięte na boki tak, że tworzą kąt około 45^0. Probówkę generator zatykamy koreczkiem z jednym otworem, dopasowanym dokładnie do rurek; teraz, zależnie od tego, czy mamy do czynienia z gazem lżejszym od powietrza, czy też cięższym, wkładamy w otworek koniec dłuższej rurki w pierwszym wypadku lub krótszej w drugim; probówkę generator trzymamy w pozycji pionowej, a tworzący się gaz wkrótce wypiera powietrze i wypełnia obie probówki.

Taką to metodą probówkową, po ustaleniu najdogodniejszych sposobów wytwarzania poszczególnych gazów, wykonywałem z zupełnem powodzeniem cały szereg doświadczeń pokazowych, których kilka dla przykładu podaję niżej.

1) **Wodór.** Otrzymuje się jak zwykle z kwasu siarkowego i cynku. Spalanie się wybuchowe daje się zademonstrować bardzo łatwo, gdy zapalimy mieszaninę, jaka utworzy się przy potrzymaniu przez krótki czas próżnej probówki bezpośrednio nad probówką-generatorem. Chcąc otrzymać powolne, spokojne spalanie się wodoru w probówce, należy napełnić ją przy pomocy opisanego urządzenia z rurkami.

2) **Tlen.** Najdogodniej otrzymywać przez rozkład katalityczny 10 — 20%-owego roztworu wody utlenionej, nalewając do probówki parę cm^3 takiego roztworu i wrzucając kawałeczek braunsztynu. Daje się on nalewać wprost z probówki do probówki, ale lepiej używać rureczek. W razie potrzeby można zastąpić probówkę-odbiornik większem naczyniem, a wodę utlenioną mieszaniną chloranu potasowego z braunsztynem. Zapalanie się tlejącego łuczywka i niektóre inne przykłady palenia się dają się zademonstrować w probówkach zupełnie dobrze.

3) **Dwutlenek węgla.** Z marmuru i kwasu solnego. Nalewamy gaz najpierw do paru próżnych probówek, a z tych dopiero do probówek np. z wodą wapienną (zmętnienie), z roztworem lakmusu (roztwór czerwienieje, ale słabo, niezupełnie — H_2CO_3 jest słabym kwasem); palące się łuczywko gaśnie.

4) **Amonjak.** Najdogodniej otrzymywać, nalewając do probówki 2 — 3 cm^3 stężonego amonjaku wodnego i wrzucając doń kawałeczek (1,5 — 2 *cm*) laseczki *KOH;* nalewać gaz oczywiście do góry! Chcąc pokazać rozpuszczalność w wodzie, należy napełnić probówkę-odbiornik gazem możliwie wysokoprocentowym zapomocą rureczek i nie wyjmując koreczka przeprowadzić absorbcję w tejże probówce (woda zabarwiona na czerwono lakmusem!).

5) **Chlorowodór.** Otrzymuje się z chlorku amonowego i stężonego kwasu siarkowego (na zimno). Chwilę, kiedy tworzący się gaz wypełni probówkę i zacznie wylewać się, poznamy po dymieniu. Pomimo, że niewiele różni się gęstością od powietrza, daje się bez trudności nalewać np. do probówki z roztworem lakmusu (silne zczerwienienie), z roztworem azotanu srebra (osad) i t. p. Pokaz rozpuszczalności w wodzie przeprowadza się tak samo, jak wyżej z amonjakiem.

6) **Chlor.** Dobrze jest otzymywać z kwasu solnego i nadmanganianu potasowego. Jako gaz ciężki, daje się doskonale nalewać, czy to bezpośrednio do probówki, gdzie ma odbyć się reakcja, czy też najpierw do czystej, suchej probówki, a z tej dopiero dalej. Ten ostatni sposób wykonywania doświadczeń jest szczególnie efektowny: wystarczy np. zbliżyć na krótką tylko chwilkę wylot probówki z chlorem do wylotu probówki z roztworem skrobi i jodku potasowego, aby wywołać natychmiastowe, intensywne zabarwienie roztworu; tak samo znane reakcje z bromkiem i jodkiem potasowym w obecności siarczku węgla i t. d.

7) **Czterotlenek azotu.** Otrzymywać przez prażenie azotanu ołowiawego lub z kwasu azotowego (c. wł. = 1,40) działaniem miedzi metalicznej. Ponieważ w temperaturze pokojowej równowaga $N_2O_4 \rightleftarrows 2\ NO_2$ jest w znacznym stopniu przesunięta na korzyść N_2O_4, więc mamy tu do czynienia z bardzo ciężkim gazem tak, że nalewanie odbywa się z wielką łatwością i w dodatku dzięki zabarwieniu gazu jest doskonale widoczne, zupełnie jakbyśmy nalewali ciecz. Nalany na zapas (do dalszego użytku) do otwartych probówek, gaz długo przechowuje się w nich i, gdy po pewnym czasie wreszcie znika, to nie tyle wskutek uchodzenia, ile wskutek łączenia się z wilgocią powietrza, przyczem na ściankach probówki osiadają kropelki kwasu azotowego. Reakcje: zabarwianie się kleiku skrobi z jodkiem potasowym i t. d.

8) **Dwutlenek siarki.** Otrzymujemy najdogodniej, dając kroplami stężony kwas siarkowy na kwaśny siarczyn sodowy. Nalewa się oczywiście, bardzo dobrze. Doświadczenia: gaśnięcie palącego się łuczywa, czerwienienie roztworu lakmu-

su, natychmiastowe odbarwianie się kleiku skrobi z jodem i t. d.

9) **Siarkowodór.** Otrzymujemy, jak zwykle, z siarczku żelaza i kwasu solnego. Pomimo, że niewiele cięższy od powietrza, daje się nalewać bezpośrednio. Doświadczenia: strącanie siarczków, odbarwianie kleiku skrobi z jodem przy równoczesnem wydzielaniu się siarki i t. d.

Wszystkie wyżej podane doświadczenia były rzeczywiście wykonywane i rzeczywiście udają się. W opisie ich jednak, ze względu na oszczędność miejsca, pomijam niektore drobne, acz ważne niekiedy ,,chwyty" i szczególiki wykonania. Zakładam bowiem, że większość osób, które mogą być temi sprawami zainteresowane, posiada już pewne odświadczenie w wykonywaniu pokazów. Zresztą nie uważam za właściwe, by przez zbyt dokładny opis pozbawiać czytelników radości samodzielnego pokonywania nastręczających się trudności. Na zakończenie należy jeszcze dodać, że materjały chemiczne potrzebne do wykonania wszystkich opisanych doświadczeń, można bez trudności zmieścić w kieszonkach swej kamizelki.

ZUSAMMENFASSUNG

Der Verfasser zeigt, dass man bei der Vorführung von Versuchen mit Gasen ohne die besondere Apparatur, wie Kipp'scher Gasentwickler, pneumatische Wannen und ähnliches, ganz gut auskommt. Die Darstellung der Gase, wie auch weitere, mit diesen anzustellende, Versuche sind leicht in gewöhnlichen und zwar in den meisten Fällen in offenen Reagenzgläsern auszuführen, indem man die Dichteunterschiede zwischen diesen Gasen und der Luft sich zu nutze macht.





TREŚĆ — SOMMAIRE:

